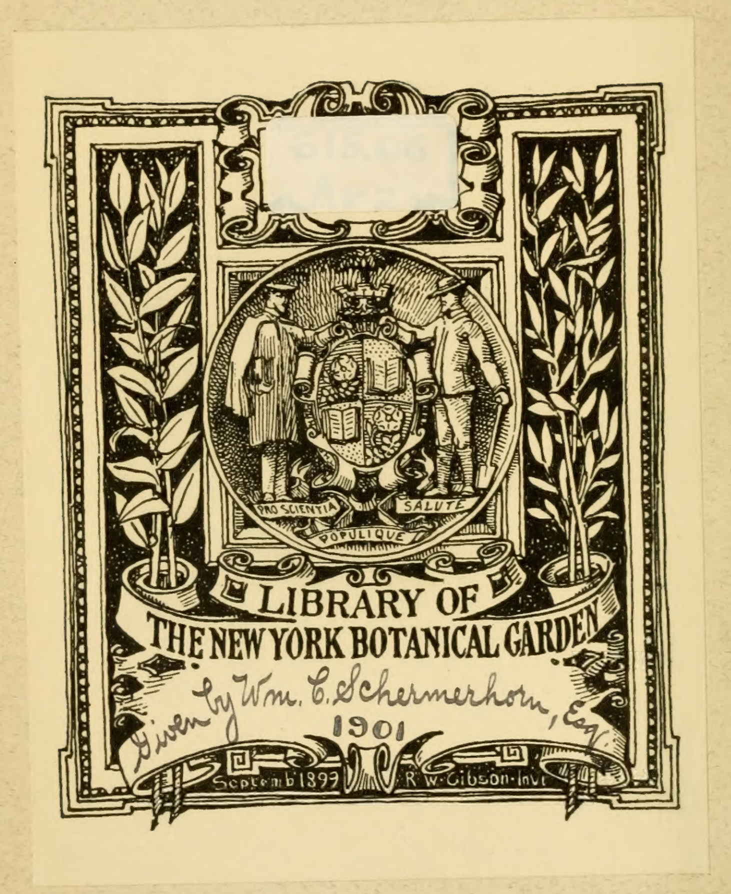
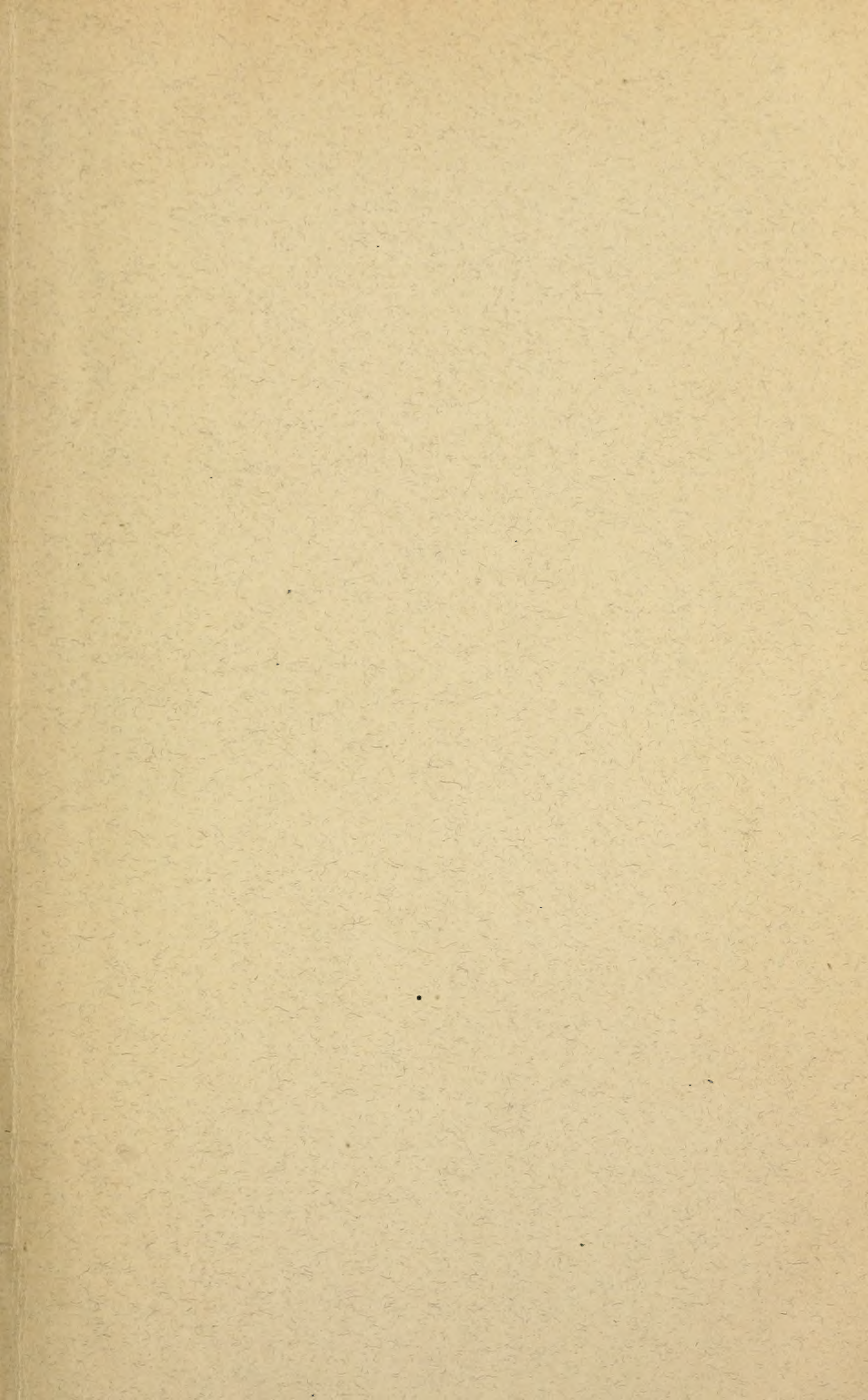
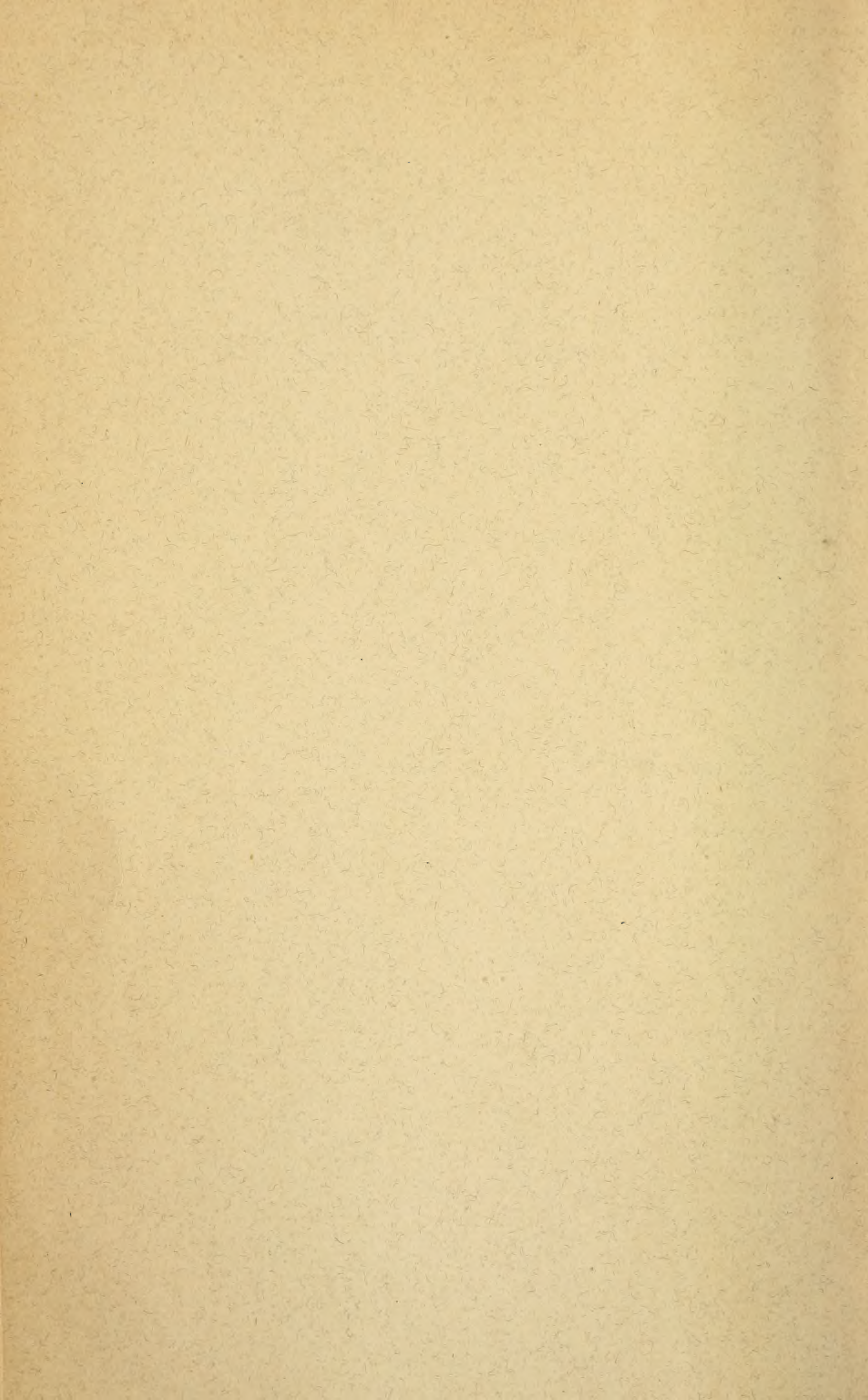



PRO SCIENTIA
SALUTE
POPULIQUE
LIBRARY OF
THE NEW YORK BOTANICAL GARDEN
Given by Wm. C. Schermerhorn, Esq.
1901
Septemb 1897
R W Gibson Invt









ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Zeitschrift

des

Deutschen Apotheker-Vereins.

Herausgegeben vom Vorstande unter Redaction

von

E. Reichardt.

XIV. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.
In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.
1887.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

CCXXV. Band.

Dritte Reihe, XXV. Band.

Herausgegeben

vom

Vorstande des deutschen Apothekervereins unter Redaction

von

E. Reichardt.

---

66. Jahrgang.

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1887.

1887. Januar.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 1. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 1.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

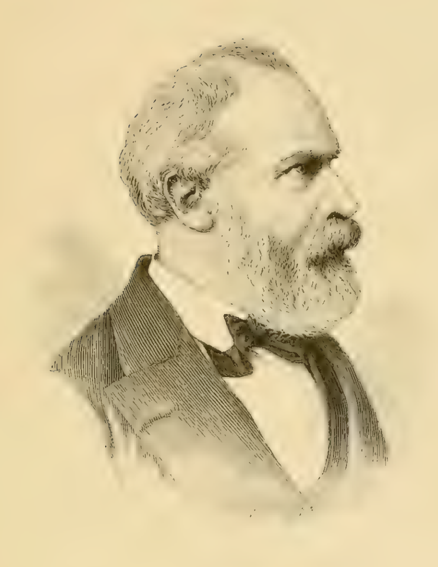
C. Bücherschau.

Ausgegeben den 15. Januar.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaction (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mittheilungen an die Archiv-Verwaltung (Med.-Ass. Pusch in Dessau) einzusenden.

Im Selbstverlage des Vereins. — In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.



J. W. Albert Wigand.



ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 1. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Julius Wilhelm Albert Wigand.

Von A. Tschirch in Berlin.

Nach einem langen und arbeitsreichen Leben haben sich am 22. October v. J. die Augen eines Mannes geschlossen, der, eine selten einheitliche Natur, ein ganzer Charakter, ein Naturforscher von echtem Schrot und Korn, sein langes Leben der Erforschung botanischer und pharmakognostischer Fragen gewidmet hat und doch dabei so voll idealen Schwunges und philosophischen Geistes war, dass er mit tiefstem Verständniss auch die schwierigsten Daseinsfragen zu durchdringen und zu ergründen bestrebt und befähigt war, der auch den trockensten Stoff durch das Salz seines Geistes zu würzen verstand und der so feinsinnig und verständnissvoll zu urtheilen wusste wie selten einer. Wie ein seltener Baum aus früher Zeit ragte er in die unsere hinein. Er war so ganz anders geartet wie alle die ihn im Leben und in der Wissenschaft umgaben. Strenggläubig und antidarwinistisch wie er war, ist er bis zum letzten Athemzuge seinem Bekenntniss treu geblieben, consequent bis zum äussersten, hat er es nicht gescheut der Tagesmeinung energisch gegenüber zu treten.

Seine hervorragenden Verdienste um die botanische Wissenschaft sind es aber ebensowenig wie seine geistsprühenden Schriften gegen Darwins Lehre, die eine eingehende Würdigung dieses Forschers an dieser Stelle rechtfertigen, uns ist er in erster Linie der bedeutende Universitätslehrer der Pharmaceuten, denen er volle 40 Jahre hindurch ein treuer Berather und Lehrer war, uns ist er der einsichtsvolle Förderer aller wissenschaftlich-pharmaceutischen Bestrebungen sowie der glückliche Forscher auf dem Gebiete der Pharmakognosie, der, selbst einer Apothekerfamilie entsprossen, Apotheker zu Söhnen und Schwiegersöhnen hat und als Leiter des pharmakognostischen Institutes mit nimmer rastendem Eifer und in

aufrichtiger Begeisterung für das Fach Dezennien über Apotheker in der pharmaceutischen Botanik unterrichtet hat.

Albert Wigand wurde am 21. April 1821 in Treysa in Kurhessen geboren. Schon unter seinen nächsten Verwandten finden wir einige, durch ihre wissenschaftliche Berufsthätigkeit und Gelehrsamkeit in weiteren Kreisen bekannte und hervorragende Namen, wie der Dichter Gottsched in Leipzig, der Physiker Erxleben in Göttingen und dessen merkwürdige Mutter Dorothea Erxleben, die Urgrossmutter Wigands, die von ihrem Vater als Arzt ausgebildet, später an einen Prediger verheirathet, durch eine selbstverfasste lateinische Inaugural-Dissertation und nach einer vor der medicinischen Facultät in Halle in lateinischer Sprache bestandenen Prüfung und Vertheidigung die medicinische Doctorwürde erlangte und die ärztliche Praxis lange Jahre hindurch als Gattin und Mutter von 10 Kindern ausübte. Sein Vater, Dr. Friedrich Wigand, besass in dem kleinen Orte eine Apotheke und war ein in jeder Beziehung hochachtbarer Mann, der neben seiner praktischen Thätigkeit noch Zeit fand, sich wissenschaftlich zu beschäftigen. Er löste eine pharmaceutische Preisaufgabe und erhielt dafür von der Harlemer Societät der Wissenschaften eine goldene Preismedaille, ja er wurde sogar für seine mannichfachen Verdienste um die Wissenschaft von der philosophischen Facultät der Marburger Universität zum Doctor honoris causa promovirt. Das Archiv der Pharmacie widmete ihm einen ausführlichen Nekrolog. Dieser treffliche Mann, der ein leuchtendes Beispiel dafür abgiebt, dass auch ein Landapotheker sehr wohl Zeit finden kann, sich wissenschaftlich zu beschäftigen, wenn er nur will, gab seinen sieben Söhnen eine treffliche Erziehung. Ihm verdanken wir es in erster Linie, dass unser Wigand Interesse für Pharmakognosie bekam und die kleine aber auserlesene Drogensammlung des Vaters bildete später den Grundstock zu der durch den Sohn geschaffenen grossen Sammlung des Marburger pharmakognostischen Institutes. Albert war der zweitälteste Sohn. Er bezog, kaum 15 Jahre alt, das Gymnasium von Marburg und ist, von dem Tage wo er daselbst eintraf an, wenige und kurze Unterbrechungen abgerechnet, diesem prächtig gelegenen Universitätsstädtchen treu geblieben. Nachdem das Gymnasium absolvirt war, bezog er 1840 die Marburger Universität und widmete sich, in der Absicht, sich zum Gymnasiallehrer auszubilden, dem Studium der Mathematik, der Naturwissenschaften und der deutschen Philologie.

Im Jahre 1844 bestand er die Prüfung für das höhere Lehramt; kurz darauf (1845) verliess er, um sich weiter auszubilden, Marburg und ging nach Berlin, wo er sich, ohne andere Fächer (Philosophie) zu vernachlässigen, besonders dem Studium der Botanik und Zoologie hingab und mit Karsten zuerst in Beziehung trat, mit dem ihn auch späterhin vielfach gleiche Anschauungen auf botanischem Gebiete verbanden. Die damaligen Lehrer der Botanik in Berlin vermochten jedoch nicht ihn zu fesseln und so verliess er noch 1845 die damals noch sehr kleinstädtische Hauptstadt und ging zu Schleiden nach Jena. Dieser geniale Forscher, den wir nicht mit Unrecht den Neubegründer der wissenschaftlichen Botanik nennen, stand damals in der Blüthe seiner Jahre und seiner Schaffenskraft. Er übte, wie auf Jeden, so auch auf Wigand einen geradezu fascinirenden Einfluss aus — auf Wigand aber ganz besonders, denn bei der Congenialität der beiden Naturen musste der Eindruck, den Schleiden auf den begeisterten Jüngling machte, ein ebenso tiefer wie nachhaltiger sein. In der That lässt sich Schleidens Einfluss auf Wigand selbst dann noch verfolgen, als letzterer längst zu einem selbständigen Forscher herangereift war, — ja eigentlich bis in die allerneuste Zeit. Die ästhetische Auffassung der Natur, der Hang zu naturphilosophischer Speculation, die Schärfe und Strenge des kritischen Urtheils — das alles hat Wigand bei Schleiden gesehen und von ihm gelernt. Am nachhaltigsten und bestimmendsten aber war Schleidens Einfluss bei Wigand für die Wahl der Disciplin selbst: Wigand entschloss sich nun ganz Botaniker zu werden. Er arbeitete bei Schleiden in dessen Laboratorium, dem ersten pflanzenphysiologischen Deutschlands, ein volles Jahr (1846) und trieb namentlich mikroskopisch-botanische Studien. Aber schon 1846 finden wir ihn wieder in Marburg, wo er mit der Arbeit — der ersten botanischen, die er publicirte — „Kritik und Geschichte der Lehre von der Metamorphose der Pflanze" (Leipzig, Engelmann. 8. IV. 131 S.) zugleich promovirte und sich für das Fach der Botanik als Privatdocent an der dortigen Universität habilitirte. Sein Lehrer Schlechtendahl in Berlin beurtheilte die Arbeit günstig und sprach sich besonders für die von Wigand befürwortete Verbindung der kritischen und dogmatischen Methode aus. Doch fand er schon bei dieser ersten Meinungsäusserung mannichfachen Widerspruch (Brandes Literatur-Zeitung 1847 u. and.).

Der schon in dieser ersten Arbeit ausgesprochene „Hang zum Meditiren“ kennzeichnet die Art aller Publikationen des geistvollen Forschers. Er begnügt sich nie mit der Feststellung der Thatsachen, sondern knüpft stets daran Folgerungen, Betrachtungen, weitere Ausblicke. Diese Vorliebe für philosophische Betrachtung ist z. Th. wohl auf Berliner Eindrücke zurückzuführen, wennschon auch hier Schleiden seinen Einfluss verräth. Dass diese Methode auch ihre ausserordentlich gefährliche Seite hat, liegt auf der Hand, und so ist es denn nicht verwunderlich, wenn die philosophische Speculation in manchen Publikationen des Autors sich später als trügerisch erwiesen hat: Wigand war und blieb dabei doch immer ein echter Naturforscher, der das sicher Erkannte von dem durch den Denkprocess Ergänzten wohl zu trennen wusste.

Nicht lange nach seiner Habilitation im Jahre 1851 wurde er ausserordentlicher Professor und schon im December 1861 an Stelle des verstorbenen Wenderoth ordentlicher Professor der Botanik und Director des botanischen Gartens und pharmakognostischen Institutes in Marburg. Er hat somit fast ein halbes Jahrhundert Marburg, an dem er mit Leib und Seele hing, angehört. Was ihm die Universität verdankt, ist unvergesslich: er gestaltete den botanischen Garten nach Wenderoths Tode von Grund auf nach praktischen Gesichtspunkten für das Studium um und gründete eine treffliche pharmakognostische Sammlung, die er zu vermehren dauernd bestrebt war. Wie trefflich die Einrichtungen des Gartens, die er in einem kleinen Schriftchen (Der botanische Garten von Marburg. Marburg, Elwert. 1867. 8. 24 S. 2. Aufl. 1880.) beschrieben hat, sind, werden sich alle diejenigen erinnern, die bei Wigand studirt haben. Sie wurden auch vielfach anderwärts nachgeahmt und haben sich immer bewährt.

1872 ehrte ihn die Facultät durch die Wahl zu ihrem Decan und wie sehr er trotz seiner abweichenden religiösen und sonstigen Anschauungen (er war Irwingianer) sich die Achtung und Verehrung seiner Collegen erworben, das hat Professor Greeff in beredten Worten am Grabe des Verstorbenen dargethan. Besonders aber genoss er die Liebe und Verehrung seiner zahlreichen Schüler, vornehmlich derer, die zu ihm in nähere Beziehung traten. Und wie viele waren dies in den 40 Jahren seiner Lehrthätigkeit! Unter ihnen finden sich zahlreiche Männer, die jetzt selbst eine hervorragende Bedeutung erlangt haben; um nur einen herauszugreifen,

hat Prof. Eichler seine ersten Schritte auf botanischem Gebiete unter Wigand's Leitung gethan, bei ihm hat er promovirt, durch ihn wurde er an Martius empfohlen. Sein 25jähriges Professorenjubiläum, welches er im vorigen Jahre gefeiert hätte, hat er nicht mehr erlebt.

Auch die Regierung ehrte Wigand im Jahre 1885 durch Ernennung zum Geheimen Regierungsrathe und dekorirte ihn 1880 mit dem Rothen Adlerorden. Im allgemeinen war der auch äusserlich prunk- und anspruchslose Mann besonders öffentlichen Ehrenbezeigungen abgeneigt und ganz charakteristisch ist sein Wunsch, dass an seinem Grabe nichts Rühmendes über ihn gesagt werden möge, ein Wunsch, den Prof. Greeff mit vielem Takte respektirte.

Seit 12 Jahren ging er alljährlich in den Herbstferien 8—10 Wochen zur Erholung und ungestörter Arbeit nach dem reizend gelegenen Bergörtchen Oberstdorf im Allgäu, das ihm zur zweiten Heimath wurde und das eine nicht unbedeutende Rolle in seinem Leben spielt. Im Frühlinge vorigen Jahres traf uns die erste Kunde von einem jähen Krankheitsanfall, den Wigand getroffen. Im März an einem gastrischen Fieber erkrankt, erholte er sich infolge seiner kräftigen Natur jedoch bald wieder soweit, dass er seine Vorlesungen beginnen konnte. Nach 8 Tagen wurden dieselben jedoch durch einen Anfall von Gehirnkrämpfen jäh unterbrochen, welche sich dann im Laufe des Sommers öfters wiederholten. Anfangs September 1886 trat der heftigste Anfall ein und zur Naturforscherversammlung brachten Collegen schon schlimme Nachrichten über sein Befinden mit. Sechs Wochen hat er mit dem Tode gerungen. Endlich am 22. Oktober wurde er von seinen Leiden durch einen sanften Tod erlöst. „Sagt aller Welt, dass ein gläubiger Naturforscher gestorben ist," waren die, den Kern seines Wesens treffenden Worte, die er in einem Momente vorübergehenden Bewusstseins noch in den letzten Tagen zu den Seinigen sprach. —

Wigand nach allen Richtungen hin objektiv vorurtheilslos und richtig zu würdigen, ist ausserordentlich schwer, besonders für einen auf ganz anderem Standpunkte Stehenden. Nichtsdestoweniger will ich es im Folgenden versuchen, mit wenigen Strichen das Bild wenigstens des Forschers Wigand zu entwerfen.

Sein Hauptfach Botanik kann ich den mir hier gesteckten Grenzen zufolge freilich nur vorübergehend streifen, obgleich er gerade auf diesem Gebiete zahlreiche werthvolle Arbeiten geliefert hat.

Seine ersten betrafen die damals vielbestrittene Frage der Geschlechtlichkeit der Kryptogamen. 1849 erschien Zur Entwicklungsgeschichte der Farnkräuter und zur Antheridienfrage, ferner (auch 1849) Bemerkungen über Nägelis Versetzung der Florideen zu den Geschlechtspflanzen, 1854 Betrachtungen über die Keimung der Farne und deren Entwicklung aus dem Prothallium (in botan. Untersuchungen).

Auf teratologischem Gebiet verdanken wir Wigand die Arbeiten: Grundlegung der Pflanzenteratologie oder Gesichtspunkte für die wissenschaftliche Betrachtung der Bildungsabweichungen im Pflanzenreiche etc. (1850 Marburg, Elwert), Eine Reihe von Beobachtungen an Bildungsabweichungen aus dem Pflanzenreiche im Sinne der Metamorphosenlehre beschrieben (1854), Beiträge zur Pflanzenteratologie (Flora 1856), Beiträge zur Pflanzenteratologie (1886 posthum) u. and.

Auf anatomischen Gebiete publicirte er Untersuchungen über Interzellularsubstanz und Cuticula, eine Untersuchung über das Wachsthum und die Metamorphose der vegetabilischen Zellmembran (Braunschweig 1850) über die Oberfläche der Gewächse (botan. Zeit. 1850), über die feinste Struktur der Zellmembran (1856), über das Verhalten der Zellmembran zu Pigmenten (botan. Zeit. 1862), über Nelumbium speciosum (monograph. Skizze 1871), über einige Beispiele anormaler Bildung des Holzkörpers (Flora 1856), über Krystallplastiden (posthum), über Bacterien im geschlossenen Gewebe der Knöllchen an Papilionaceenwurzeln (posthum) u. viele and.

Auf physiologischem Gebiete arbeitete er über die Bedeutung des Gerbstoffes und der Pflanzenfarbe (Bot. Zeit. 1862) und publicirte Versuche und Beobachtungen über das Richtungsgesetz der Wurzel und des Stengels beim Keimen (Bot. Untersuchungen 1854) und Studien über Protoplasmaströmung in der Pflanzenzelle (posthum).

Allein nicht nur der Morphologie, Anatomie und Physiologie hat W. seine Kräfte gewidmet, auch auf systematischem und entwicklungsgeschichtlichem Gebiet verdanken wir ihm einige Publikationen. Vor allem ist hier seine „Flora von

Kurhessen und Nassau, Anleitung zum Bestimmen der einheimischen Gefässpflanzen und der wichtigsten Culturgewächse nach der natürlichen Methode" (I. Aufl. als Flora von Kurhessen, Marburg, Elwert 1859. II. Aufl. Cassel 1875, III. Aufl. 1879) zu nennen, zu der er von frühester Jugend, besonders aber vom Jahre 1855 an eifrige Vorstudien machte. Sie ist unstreitig die beste Hessische Flora, und wie alles, was Wigand für die Praxis schrieb, praktisch und übersichtlich zum Bestimmen, doch ist von ihr nur der erste, diagnostische Theil, erschienen, dieser aber erlebte 3 Auflagen. In den botan. Untersuchungen 1854 findet sich auch eine Arbeit von ihm: „Ein Versuch zur vielbestrittenen Frage über die morphologische Bedeutung der Grasblüthe auf dem Wege einer vollständigen Entwicklungsgeschichte. Und da seiner rastlosen Forschernatur kein Gebiet zu weit ablag oder zu schwierig war, um es nicht zu betreten, so finden wir ihn auch mit kryptogamischen Studien fast sein ganzes Leben über beschäftigt. Abgesehen davon, dass er sich an dem Streite über die Geschlechtlichkeit der Kryptogamen betheiligte und als Mitarbeiter die „Uebersicht der bisher. in der Umgegend von Cassel beobachteten Pilze herausgegeben von Eisenach (Cassel 1878)" durch seine Beihilfe unterstützte, finden wir ihn auch selbständig auf diesem Gebiete productiv thätig. Davon legen Zeugniss ab seine Arbeiten „Ueber die Organisation der Trichiaceen" (Tageblatt der Naturforschervers. z. Karlsruhe, 1858) und „Zur Morphologie und Systematik der Gattungen Trichia und Arcyria (Pringsheims Jahrbücher für wissensch. Botanik III. 1863) sowie die „Bemerkungen über einige Diatomeen, (Hedwigia 1860). Besonders waren es die Pilze, die ihn anzogen und noch vor ganz kurzer Zeit kam von ihm ein Schriftchen heraus, welches bei allen, die sich mit Botanik beschäftigen und weit über diesen Kreis hinaus Aufsehn erregte. Wigand versuchte in dem Buche „Entstehung und Fermentwirkung der Bacterien" vorläufige Mittheilung (Marburg, Elwert 1884. I. u. II Aufl.) nachzuweisen, dass die Bakterien aus den Eiweisssubstanzen des plasmatischen Zellleibes durch Umformung derselben während der Fäulniss entstehen. Er nennt diese Umformung organisirter Substanz in organisirte Individuen die Anamorphose des Protoplasmas. Daraufhin unterzieht Wigand den Begriff der Fäulniss einer eingehenden Kritik und kommt zu dem bemerkenswerthen Resultate: „Die Bac-

terien sind ein Produkt der Fäulniss, insofern man Fäulniss, im weiteren Sinne des gemeinen Lebens, als die Auflösung organisirter Substanz versteht, und insofern man zunächst das Macerationsstadium ins Auge fasst. Die Fäulniss ist das Produkt der Bacterien, insofern man Fäulniss im engeren, chemischen Sinne versteht.“ Ausser bei der Fäulniss sah Wigand auch bei verschiedenen Gährungen, bei denen sich Bacterien betheiligen, dieselben aus den organisirten Elementen der in Gährung tretenden Flüssigkeiten (Milch etc.) hervorgehen. Ich sage „sah“, denn die vorstehenden, den jetzt herrschenden Begriffen über Gährung, Fäulniss und Bacterienentwicklung geradezu ins Gesicht schlagenden Sätze sind Untersuchungsresultate — also wird man sich mit ihnen abzufinden haben. Mit der nöthigen Sorgfalt nachuntersucht hat sie noch niemand, das Buch wurde vielmehr todt geschwiegen. So sehr ich auch persönlich anderer Ansicht bin als Wigand, so meine ich doch, dass man die Resultate nachprüfen müsste, sind sie doch, wie ich weiss, das Ergebniss jahrelanger sorgfältiger Untersuchungen, deren Resultate man doch nicht so einfach ignoriren kann. Ob sie freilich bei einer kritischen Nachprüfung bestehen werden, ist eine andere Frage. Sein College Greeff sagt darüber: „Während die Ergebnisse seiner eigenen (Wigand's) Untersuchungen ihn consequenterweise zur Annahme einer Urzeugung führten, suchte und fand er, da jene Annahme der in ihm tief wurzelnden biblischen Schöpfungsidee zu widersprechen schien, zur Erklärung für die durch seine Beobachtungen ihm zu theil gewordenen Erscheinungen eine andere Hypothese, die freilich mit den gewöhnlichen wissenschaftlichen Erfahrungen schwer in Einklang zu bringen war.“ Das Hauptwerk Wigands über den Gegenstand erscheint demnächst, von anderer Hand herausgegeben.

Uebrigens verwahrt sich Wigand in der vorliegenden Schrift, wie schon das Motto „omne vivum e vivo“ zeigt, sehr energisch dagegen, dass diese Umformung gegebener Strukturelemente des Protoplasmas zu morphologisch und physiologisch selbständigen Einheiten etwa gleichbedeutend mit Urzeugung (generatio aequivoca) wäre, die er gleicherweise als Naturforscher wie als religiöser Christ perhorreszirt.

Das Gleiche wie von der Urzeugung gilt auch von dem Darwinismus überhaupt, den Wigand während einer langen Reihe von Jahren in zahlreichen Schriften bekämpft hat: bekämpft sowohl als Naturforscher wie als Christ. Man hat ihm vielfach, und wohl

nicht ganz mit Unrecht, wegen seines streng kirchlichen Standpunktes Voreingenommenheit in der Darwinschen Frage vorgeworfen; es verletzte ihn dies stets tief, denn er bekämpfe Darwin's Lehre, wie er sagte, als Naturforscher, allein einmal vermengt er selbst beide Standpunkte fortdauernd mit einander — er sagt z. B. einmal, dass Darwinismus, Materialismus und Atheismus im engsten Bunde unter einander stehen — und dann gewinnt man denn doch beim Durchlesen seiner Schriften den Eindruck, dass er sein naturwissenschaftliches Denken von religionsphilosophischen Vorstellungen nicht ganz unabhängig zu machen wusste, und es dürfte keinem Zweifel begegnen, wenn man behauptet, dass Wigand niemals so eingehende kritische Untersuchungen über die Deszendenzlehre angestellt hätte, wenn er nicht das dringendste Bedürfniss empfunden, die Resultate der Naturforschung mit seinen kirchlichen Ansichten in Einklang zu bringen. Wie dem auch sei — das lässt sich nicht leugnen: Wigand war durch die Wucht seiner zahlreichen kritischen Einwände gegen Darwins Lehre, durch das Gewicht seiner sachlichen, naturwissenschaftlichen Bedenken und die scharfe Dialektik seiner logischen Auseinandersetzungen s. Z. einer der gefährlichsten Gegner des Darwinismus. Kein anderer hat so richtige und gewichtige Einwendungen gegen die Deszendenzlehre vorgebracht, wie er. Die Zeit ist über dieselben zur Tagesordnung übergegangen und hat nicht Wigand, sondern Darwin Recht gegeben — wer aber weiss, ob nicht Wigands naturwissenschaftliche Bedenken einmal später eine Auferstehung feiern werden?

Wigands Hauptwerk, an dem er 10 Jahre lang arbeitete, war Der Darwinismus und die Naturforschung Newtons und Cuviers, Beiträge zur Methodik der Naturforschung und zur Speciesfrage. (Braunschweig 1874—1877. 3 Bände.) Ausser diesem erschienen: Ueber Darwins Hypothese Pangenesis. Marburg 1870. Die Genealogie der Urzellen als Lösung des Deszendenzproblems oder die Entstehung der Arten ohne natürliche Zuchtwahl. Braunschweig 1872. — in demselben versuchte Wigand eine eigene Theorie an die Stelle der Darwinschen zu setzen — ferner über die Auflösung der Arten durch natürliche Zuchtwahl oder die Zukunft des organischen Reiches, von einem Ungenannten, Hannover 1872, die Alternative: Teleologie oder Zufall? vor der königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Cassel 1877, der Darwinismus

ein Zeichen der Zeit, Heilbronn 1878, Grundsätze aller Naturforschung, Marburg 1886 u. and.

Alle seine Arbeiten sind von philosophischem Geiste durchdrungen, er verstand es, alle Gegenstände, die er behandelte, durch beziehungsreiche Ausblicke geistig zu vertiefen. Selbst sein einziges populäres Werk: Der Baum, Betrachtungen über Gestalt und Lebensgeschichte der Holzgewächse, Braunschweig 1854, athmet diesen naturphilosophischen Geist, wie schon die Capitelüberschriften „die Harmonie in der vegetativen Sphäre, der Jahrestrieb als Individuum, der Rythmus in der Entwicklung der Baumgestalt“ u. and. zeigen. —

Uns am allernächsten wird aber Wigand durch seine pharmaceutische Lehrthätigkeit in Marburg und seine Arbeiten auf pharmakognostischem Gebiet gebracht.

Seine wichtigste Arbeit ist hier „Ueber die Desorganisation der Pflanzenzelle, insbesondere über die physiologische Bedeutung von Gummi und Harz. (Pringsheims Jahrbücher, III, 1863). Er wies darin nach, dass das Gummi des Kirschbaums, des Traganthstrauches und der Acacien wie überhaupt alles Gummi durch rückschreitende Metamorphose der Zellmembran entsteht. Diese Arbeit ist vortrefflich und besitzt für alle Zeiten bleibenden Werth, wenn auch der zweite Theil derselben, in dem Wigand die gleiche Entstehung auch für die Harze und Gummiharze in Anspruch nimmt, später in Bezug auf die Harze durch N. I. C. Müller, in Bezug auf die Gummiharze durch den Verfasser dieser Zeilen (in diesem Archiv 1886) widerlegt wurde. Der in dieser Arbeit neu eingeführte Begriff des Hornprosenchyms (Keratenchyms) ist gleichfalls, trotzdem ihn Wigand in einer eigenen Schrift vertheidigte — „Zur Verständigung über das Hornprosenchym, Flora 1877 — von der modernen Anatomie nicht acceptirt worden. Ich halte die Elemente desselben ebenfalls, wie Oudemans und Möller, für verdickte und collabirte Siebelemente.

Auch die Ansicht Wigands, dass die Chinaalkaloïde in den Wandungen der Bastzellen ihren Sitz haben, vermochte nicht durchzudringen, obwohl die Arbeit selbst, in der er dieselbe begründete — Ueber den Sitz der Chinaalkaloïde (Bot. Zeit. 1862 und Arch. d. Pharm. 1863) — für den damaligen Stand mikrochemischer Untersuchungen vortrefflich durchgeführt ist. Wigand irrte eben nur in den Schlussfolgerungen und in der Deutung des Geschenen und

gelangte dadurch, dass er auch hier die Resultate verallgemeinerte und auf Daphnin und Salicin ausdehnte, zu unrichtigen Schlüssen.

Besonders aber interessirt uns sein, demnächst in IV. Aufl. erscheinendes, „Lehrbuch der Pharmakognosie mit besonderer Rücksicht auf die Pharm. germ., sowie als Anleitung zur naturhistorischen Untersuchung vegetabilischer Rohstoffe“ (Berlin, Hirschwald, I. Aufl. 1863, II. Aufl. 1874, III. Aufl. 1879).

Dasselbe ist in seiner Art musterhaft und nach durchaus originellen Gesichtspunkten angelegt. Indem Wigand, der die Pharmakognosie vornehmlich als eine angewandte, für die Praxis berechnete Wissenschaft betrachtete, sich demgemäss auch von praktischen Gesichtspunkten bei der Behandlung des Stoffes ausschliesslich leiten liess, wurde er naturgemäss zu einer entschiedenen Betonung des Lupenbildes, als des bei der Betrachtung der Droge am leichtesten wahrnehmbaren, geführt. Ohne den Werth des Mikroskopes für die Untersuchung der Drogen zu unterschätzen — er will die mikroskopische Untersuchung vornehmlich auf die Untersuchung pflanzlicher Pulver angewandt wissen — weist er doch der Lupe, „dem Fundamentalinstrument der Naturbeobachtung“, sowie dem blossen Auge den ersten Platz ein. Fast alle Abbildungen des Lehrbuches sind daher Lupen- und Habitusbilder. Alsdann legt er den grössten Nachdruck auf das Erkennen der Verfälschungen und Verwechslungen. Gegenüber diesen von praktischen Erwägungen eingegebenen Grundsätzen tritt alles rein Wissenschaftliche in der Pharmakognosie, namentlich alles das, was unmittelbare Beziehungen zur Praxis des Apothekers nicht besitzt (Geschichte, Handelsbeziehungen, Chemie der Bestandtheile) ganz oder fast ganz in den Hintergrund. Das dies alles nicht etwa bloss eine Marotte des Autors oder gar auf ein Unvermögen desselben in den genannten Fragen zurückzuführen ist, sondern wie alles was Wigand that, auf einem wohldurchdachten Plane beruht, lehrt sein prächtiges Vorwort zu dem Lehrbuch und vor allem die „Einleitung“, mit der er seine Vorlesung über Pharmakognosie zu beginnen pflegte, deren Manuskript mir (durch die Güte seines Sohnes) vorliegt. Ich bedaure nur, diese Einleitung nicht hierher setzen zu können. Sie würde zeigen, wie geistvoll und zielbewusst Wigand die Aufgaben der Pharmakognosie aufzufassen verstand.

Aber noch etwas anderes geht aus diesen einleitenden Worten hervor. Sie thun dar, wie klar Wigand die Stellung und die Ziele

der Pharmacie erkannt hatte und ein wie warmes Herz er für die wissenschaftlichen Bestrebungen in derselben besass, ohne dabei zu vergessen, dass der Apotheker doch eigentlich kein Gelehrter sei. Er sprach dies 1879 in folgenden charakteristischen Worten aus: „Gegenüber den Bestrebungen unserer Zeit, welche lediglich einem abstrakten Princip zu Liebe und auf Unkosten der wirklichen Lebenszwecke den pharmaceutischen Beruf zu zerstören drohen, giebt es kein wirksameres Mittel, als von Seiten des Standes selbst immer mehr den thatsächlichen Beweis zu liefern, dass diese eigenthümliche Verknüpfung praktischer Thätigkeit und wissenschaftlicher Bildung, diese Vertretung des naturwissenschaftlichen Interesses in engeren Kreisen, diese Kanalisation, durch welche die Naturwissenschaft vom Katheder in das Volk und in den Gebrauch des Lebens hineingeleitet wird und durch welche andererseits wieder eine Menge von Einzelerfahrungen der Wissenschaft selbst wieder zugeführt werden können, nur mit Hilfe jenes eigens dazu ausgerüsteten und exceptionell ausgestatteten Standes der Apotheker möglich ist.“

Kann man treffender das Verhältniss der Pharmacie zur Wissenschaft und Volksbildung charakterisiren? Dem mit praktischem Sinn der Erfassung der realen Verhältnisse zugewendeten Gelehrten und Denker war das erziehliche Moment der Pharmacie nicht entgangen, der Pharmacie, der er selbst, obgleich ihr nicht entsprossen, sein lebelang in treuer Liebe zugethan war. Sagt er doch selbst, ich fühle reichlichen Lohn in dem Bewusstsein, „ein Scherflein zur inneren Förderung eines Standes beizutragen, von dessen Bedeutung ich eine so hohe Meinung hege, und unter dessen heranwachsendem Geschlechte persönlich zu wirken ich als eine meiner schönsten und befriedigendsten Lebensaufgaben erkenne.“

Diese Worte kamen ihm von Herzen, das weiss ich bestimmt, denn sie tönen auch aus allen Briefen hervor, die ich von dem Verewigten, namentlich anlässlich der Verhandlungen behufs Gründung einer „Pharmaceutischen Gesellschaft“ im Jahre 1884 erhielt, sie sind auch der Leitstern, der ihn bei seinen Vorlesungen führte.

Somit können wir Wigand im besten Sinne des Wortes als einen der unseren betrachten, der eine leuchtende Zierde des Standes war und dessen Name, so lange die Pharmacie eine Wissenschaft ist, in Ehren genannt werden wird.

Sein Bild als Forscher steht noch nicht fest — es gehört noch nicht der Geschichte an und es schwankt noch „von der Parteien Gunst und Hass verwirrt“ — das eine wissen wir aber schon jetzt, dass er ein seltener Mann, ein ganzer Charakter und ein bis ans Ende in rastlosem Fleisse unermüdlich thätiger Forscher war, dem die naturwissenschaftliche Ergründung der Wahrheit Bedürfniss und philosophische Geistesarbeit Lebensaufgabe geworden war, ein Mann, der auch dort, wo er nach unseren Begriffen irrte, noch Nutzen schaffte und der in dem Bewusstsein gestorben ist, den gewaltigsten Zwiespalt der Welt, den zwischen Religion und Naturwissenschaft, der ihm kein Zwiespalt war — in sich versöhnt zu haben, ein Kämpfer, der in einem tragischen Conflicte einen grossen Theil seiner Kraft verzehrt, der aber in der muthigsten Weise sein ganzes Leben über gerungen hat und nun, nachdem er auch noch mit dem Tode gerungen, mit dem Schwerte in der Hand gefallen ist. —

Sein Name wird unvergessen bleiben!

Die Morphinbestimmung des Opiums und seiner Präparate.

Beleuchtung der gebräuchlicheren Methoden der Opiumprüfung und Beitrag zur Lösung der Frage.

Von O. Schlickum.

Die Prüfung des Opiums auf seinen Gehalt an Morphin, als den wichtigsten Bestandtheil desselben, ist eine Frage, welche zwar schon seit langen Jahren die Chemiker und Apotheker beschäftigt hat, aber bislang noch nicht zum völligen Abschluss gelangt ist. Für die pharmaceutische Praxis wäre zwar eine kurze, der Maassanalyse entnommene Methode bei weitem vorzuziehen, aber alle bisher versuchten Wege zu diesem Ziele waren vergeblich. Die Reduction der Jodsäure durch das Morphin versprach zwar noch am ehesten Erfolg, da man es hier mit dem so leicht und genau zu bestimmenden Jod zu thun hat. Aber diese Reduction verläuft zu unregelmässig, ist so sehr abhängig von der Concentration der Lösungen, bedarf zur Vollendung längerer Zeit, ausserdem existiren noch andere Substanzen im Opium, Narcotin vor allen zu nennen, welche Jod aufnehmen, so dass hierdurch ein Verlust desselben entsteht — alles Umstände, welche den Weg versperren und ungangbar machen.

Dasselbe gilt von der reducirenden Wirkung des Morphins auf das rothe Blutlaugensalz, ebenso auch von der Fällung des Alkaloïds durch Kaliumquecksilberjodid. Für eine alkalimetrische Bestimmung des Morphins ist seine Leichtlöslichkeit in Alkalien hindernd; auch empfiehlt sie sich nicht durch das hohe Atomgewicht des Morphins, infolge dessen 1 ccm Normalkali 0,303 g Morphin ausfällt, und 1 ccm Normalsalzsäure 0,303 g Morphin sättigt.

Bislang bleibt allein die Ausscheidung des Morphins und Wägung in Substanz als brauchbares Verfahren übrig, und bewegen sich auch die in den letzten Jahrzehnten in Vorschlag gebrachten Methoden vorzugsweise in dieser Richtung. Wenn im Folgenden die gebräuchlichsten derselben einer näheren Kritik unterworfen werden, so giebt hierzu eine vor kurzem bekannt gemachte neue Methode von E. Dieterich-Helfenberg Veranlassung, welche vom Schreiber dieser Zeilen geprüft und mit einer solchen Modification versehen wurde, welche verspricht, die Morphinprüfung sowohl beim Opium wie bei dessen Extract und Tincturen, zu einer genauen und sicheren zu machen und diese Frage zu einem gewissen Abschlusse zu bringen. Bevor diese Modification zur Erörterung gelange, sei es gestattet, die Bedingungen einer guten und zuverlässigen Methode der Morphinbestimmung im Opium näher zu betrachten.

Zur Ausscheidung des Morphins lässt sich von den Alkalien nur das Ammoniak gebrauchen, da Kali, Natron und Kalk auf das Alkaloïd stark lösend wirken, wenn sie im Ueberschusse vorhanden sind. Aber auch das Ammoniak übt in geringerem Maasse lösende Kraft auf das ausgeschiedene Morphin aus, so dass ein Ueberschuss des Ammoniaks sehr zu beschränken ist.

Zugleich mit dem Morphin sind noch drei Körper im Opium enthalten, welche durch das Ammoniak zur Ausscheidung gelangen, nämlich: mekonsaurer Kalk, Narcotin und eine braune, amorphe Materie, welche sowohl in angesäuertem Wasser, wie in Weingeist löslich ist.

Fragen wir nun, wie zu verfahren sei, dass das Morphin ohne Beimengung dieser genannten Körper ausgeschieden werde, so müssen wir uns zuvor die Bedingungen betrachten, unter denen die letzteren zur Ausscheidung gelangen resp. in Lösung bleiben.

Der mekonsaure Kalk findet sich vorzugsweise in dem wässerigen Opiumauszuge, mithin auch im Opiumextract, aber nur in sehr geringen Quantitäten in den Tincturen, da er in weingeist-

haltigen Flüssigkeiten um so weniger löslich ist, je mehr Weingeist dieselben enthalten. Aus diesem selbigen Grunde scheidet sich das Calciummekonat aus dem wässerigen Opiumauszuge resp. der Extractlösung innerhalb kurzer Zeit aus, sobald denselben Weingeist in etwas bedeutender Menge zugesetzt wird. Aus rein wässerigen Flüssigkeiten erfolgt die Abscheidung des Mekonats in den ersten 6 Stunden noch nicht, beginnt aber in der darauffolgenden Zeit. Man erkennt den mekonsauren Kalk leicht, da er sich als rein weisses, sandiges Pulver auf dem Boden des Gefässes absetzt, während die Morphinausscheidung, von der überstehenden Aetherschicht ausgehend, erst allmählich sich senkt und theilweise an den Seitenwänden des Gefässes sich fest ansetzt, theilweise in der Flüssigkeit lose suspendirt bleibt. Unter dem Mikroskope erscheint der mekonsaure Kalk selbst bei 150facher Vergrösserung als punktförmige Körnchen. Das Salz hinterlässt beim Veräschern 39 Proc. kohlensauren Kalk, ist daher einfaches Calciummekonat mit der Formel: ($CaC^7H^2O^7 + H^2O$) mit dem Molekulargewicht 256. In dieser Form wurde es bei den dieser Abhandlung zu Grunde liegenden, sehr zahlreichen Versuchen stets erhalten. Die Menge des Mekonats betrug aus wässerigen Opiumauszügen nach 18stündigem Stehen 0,25—0,5 Proc. des angewendeten Opiums. Beim Versetzen des wässerigen Opiumauszuges (resp. Extractlösung) mit $^1/_3$ Th. Weingeist, wie dies nach der Prüfungsmethode der Ph. Germ. II. geschieht, findet sich schon nach 12 Stunden Calciummekonat im ausgeschiedenen Morphin und zwar bis zu $^1/_3$ Proc. des angewendeten Opiums. Beim längeren Stehen erfolgt die Ausscheidung des Mekonats viel stärker, was man schon an der Form des Niederschlags erkennen kann, welcher dann als weisses, sandiges Pulver am Boden liegt. Geschieht dagegen die Extraction des Opiums mit einer 35 Proc. Weingeist enthaltenden Flüssigkeit, wie man sie zur Bereitung der Opiumtinctur anwendet, so gelangt so wenig Calciummekonat zur Lösung, dass der mit Aether und Ammoniak versetzte Auszug erst nach 12 Stunden dieses Salz abzuscheiden beginnt und in so unbedeutenden Mengen (noch nicht 0,1 Proc. vom Opium), dass man die Opiumtinctur für nahezu frei von mekonsaurem Kalk betrachten kann. Aus Vorstehendem lässt sich der Schluss ziehen, dass aus dem rein wässerigen Opiumauszug nur innerhalb der ersten 6 Stunden, dass aus der Tinctur selbst innerhalb der ersten 12 Stunden ein von Calciummekonat freies Morphin gewonnen wird.

Das Narcotin geht theilweise in die Opiumauszüge über, da sie schwach sauer reagiren. Wir finden es daher auch im Opiumextracte, mehr noch in den Opiumtincturen, da dieselben Weingeist enthalten. Wird nicht für die Entfernung des Narcotins Sorge getragen, so begleitet dasselbe das Morphin beim Auskrystallisiren. Die Entfernung des Narcotins geschieht gewöhnlich mittelst Aether. Man wäscht entweder das Opiumpulver mit Aether aus, oder schüttelt den Auszug mehrmals mit Aether, den man dann jedesmal mittelst der Pipette abhebt, oder man wäscht das auskrystallisirte Morphin mit Aether ab. Der Aether löst das Narcotin, nicht aber krystallisirtes Morphin; auch vermag er das Morphin nicht aus dem schwach saueren Opiumauszuge herauszunehmen, während er das Narcotin demselben entzieht. Am meisten empfahl sich mir das Auswaschen des ausgeschiedenen und bereits getrockneten Morphins mit wiederderholt aufgegebenen Mengen des officinellen Aethers. Befolgt man die Methode des Ausschüttelns, so muss der Auszug mindestens zweimal mit seinem halben Volum Aether geschüttelt werden; ein einmaliges Ausschütteln reicht durchaus nicht zur Entfernung des sämmtlichen vorhandenen Narcotins aus. Am wenigsten befriedigte mich das Auswaschen des Opiumpulvers mit Aether vor der Extraction; der Aether entzieht demselben eine harzige Materie, aber das Narcotin nur sehr unvollständig. — Eine andere Methode, das Narcotin zu entfernen, ist die von Dieterich befolgte Ausscheidung desselben durch genaue Neutralisation des Auszugs. Dieses Verfahren erfüllt vollkommen seinen Zweck. Der dabei gewonnene Niederschlag löste sich mir zu 43 Proc. in Aether; dieses Narcotin betrug etwa 1 Proc. des angewendeten Opiums. Das später aus dem filtrirten Auszug durch Ammoniak ausgeschiedene Morphin erwies sich stets als narcotinfrei. — Eine dritte Methode zur Beseitigung des Narcotins ist die oft angewendete Behandlung des Opiums resp. seines Auszugs mit Kalk. Das Morphin löst sich dann als Morphinkalk auf, das Narcotin bleibt zurück. Man gewinnt immer ein narcotinfreies Filtrat. Würde man jedoch die Opiumtinctur oder einen ähnlichen weingeisthaltigen Opiumauszug mit Kalk behandeln, ohne zuvor den Weingeist durch Abkochen zu entfernen, so ginge auch das Narcotin zufolge des Weingeistgehaltes ins Filtrat über. Will man also das Narcotin durch Kalk beseitigen, so darf dieses nicht bei Gegenwart von Weingeist geschehen.

Es erübrigt noch, von der oben angeführten braunen amorphen Materie zu sprechen, welche das Morphin häufig begleitet.

Sie ist harziger Natur, insofern sie sich häufig als braune Harzmasse an die Gefässwände ansetzt, wenn sie allein zur Ausscheidung gelangt. Wässerige Opiumauszüge, wie auch das Opiumextract, enthalten weniger von ihr, als weingeistige Lösungen (Tinctur). In den nach Dieterichs Verfahren durch Neutralisation des Opiumauszugs erzeugten Niederschlage macht diese Materie fast die Hälfte aus und findet sich in dem in Aether unlöslichen Theile desselben. Wird die mit Kalk behandelte Opiumtinctur, nach Zusatz von Chlorammonium, bis zur Verjagung des Weingeistes abgekocht, so scheidet sich die fragliche Materie in harzartigen Parthien an die Gefässwandung ab. Diese Materie begleitet, sofern sie nicht zuvor entfernt werden konnte, das sich aus rein wässeriger Flüssigkeit ausscheidende Morphin, nicht aber das aus weingeisthaltiger Flüssigkeit ausgeschiedene Alkaloïd, da sie durch den Weingeist in Lösung gehalten wird. Bei der Behandlung reinwässeriger Opiumauszüge mit Kalk gelangt sie daher auch nicht zur Lösung, ebenso scheidet sie sich bei genauer Neutralisation des sauer reagirenden wässerigen (nicht des weingeistigen) Auszugs aus.

Die Erzielung eines reinen, von Calciummekonat, Narcotin und der erwähnten braunen, amorphen Materie freien Morphins gelingt, wie aus Vorstehendem hervorgeht und mir von sehr zahlreichen (60—70), unter Anwendung der mannichfachsten Modificationen ausgeführten Untersuchungen bestätigt wurde, nur bei Innehaltung folgender Gesichtspunkte:

1) Bei Anwendung eines wässerigen Auszugs des Opiums resp. seines Extractes ist das ausgeschiedene Morphin nach 5—6 Stunden abzutrennen, zur Verhütung einer Beimischung von Calciummekonat. Die Tincturen des Opiums oder ähnlich bereitete weingeisthaltige Auszüge desselben resp. seines Extractes bedürfen dieser Vorsicht nicht und gestatten ein 12stündiges Stehenlassen.

2) Aus dem weingeisthaltigen Auszuge des Opiums resp. der Tinctur scheidet Ammoniak, nach dem Zusatze von Aether, wohlausgebildete, hellfarbige Morphinkryställchen aus, wobei die amorphe Materie in Lösung bleibt und ein Theil des Narcotins in den Aether übergeht. Durch Ausschütteln der Mischung mit Aether zu wiederholten Malen lässt sich das Narcotin beseitigen, was jedoch noch besser gelingt, wenn man das abfiltrirte Morphin nach dem Trocknen wiederholt mit Aether auswäscht. Ein vorhergehendes Aus-

waschen des anzuwendenden Opiumpulvers mit Aether führt nicht zur vollständigen Beseitigung des Narcotins.

3) Durch Herstellung völlig neutraler Reaction kann man aus dem wässerigen Auszuge das aufgelöste Narcotin nebst der amorphen Materie ausscheiden, ohne zugleich das Morphin zu fällen, wenigstens nicht in kürzerer Frist. Aus dem Filtrate lässt dann Ammoniak ein reines Morphin gewinnen.

4) Die Behandlung des wässerigen Auszugs mit Kalkhydrat erzielt eine Morphinkalklösung, welche frei ist von Narcotin und der amorphen Materie, jedoch stark beladen mit mekonsaurem Kalke, welcher sich schon innerhalb der ersten 6 Stunden in ansehnlicher Menge ausscheidet. Ein Zusatz von Weingeist ($^1/_2$ Volumen) zur Morphinkalklösung entfernt das Calciummekonat, ohne den Morphinkalk zu fällen. Behandelt man weingeisthaltige Opiumauszüge mit Kalkhydrat, ohne zuvor den Weingeist wegzukochen, so gelingt die Beseitigung des Narcotins und der amorphen Materie nur unvollständig, jedoch die des Calciummekonats vollständig.

Die Ausscheidung des Morphins ist eine Auskrystallisirung. Der Aetherzusatz, den man gewöhnlich macht, befördert dieselbe, indem der Aether das amorph ausgeschiedene Morphin löst, um es nach kurzer Zeit in kleinen Kryställchen auszuscheiden. Aus weingeisthaltigen Flüssigkeiten geschieht dieser Krystallisationsprocess langsamer; er tritt stets später ein und währt längere Zeit, so dass man wohl immer 12 Stunden warten muss. Dabei sieht man die Krystallbildung auf der Grenzschicht des Aethers mit der Flüssigkeit beginnen und von statten gehen. Die Kryställchen setzen sich später theils an die Seitenwände des Glases an, theils senken sie sich zu Boden. Sie stellen kurze rhombische Säulen dar, die bei 100facher Vergrösserung eine wohlausgebildete Form zeigen. Geschieht die Ausscheidung aus reinwässeriger Lösung, so beginnt sie in der Regel sofort und verläuft rasch, so dass sie meistens schon nach 4 Stunden, mit Sicherheit aber nach 6 Stunden beendigt ist. Wegen dieses schnelleren Processes sind die Kryställchen weniger ansehnlich ausgebildet, stellen mehr ein mikrokrystallinisches Pulver dar. Das Mikroskop zeigt jedoch sofort ihre krystallinische Form. Ein weiterer Unterschied zwischen beiden Morphinausbeuten ist, dass das aus weingeisthaltiger Flüssigkeit ausgeschiedene Morphin hellfarbig, oft nahezu farblos erscheint und sich in 100 Th.

Kalkwasser langsam zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst. Das aus rein wässeriger Lösung ausgeschiedene Morphin besitzt eine gelbliche bis bräunliche Farbe und löst sich im Kalkwasser mit gelblicher Färbung auf. Jedoch ist die Farblosigkeit des Morphins für sich allein kein Zeichen der Reinheit; gelbliche Färbung ist kein Beweis einer Verunreinigung desselben. Die Reinheit ergiebt sich aus der klaren und vollständigen Löslichkeit in der hundertfachen Menge Kalkwassers. So erzielt die Methode der Ph. Germ. II. ein wunderschön krystallisirtes, fast farbloses, aber mit 4 und mehr Procent Narcotin und mit mehr oder weniger (bis 5 Procent) Calciummekonat beladenes Morphin. Die Dieterich'sche sowie die von mir sub 5 mitgetheilte Methode liefert ein gelbliches bis bräunliches, aber völlig reines Morphin.

Die Zeitdauer der Abscheidung des Morphins ist, wie bereits bemerkt, ebenfalls verschieden, je nachdem die Flüssigkeit Weingeist enthält oder nicht. Im ersteren Falle ist sie eine verzögerte, lässt sich jedoch durch recht häufiges Schütteln sehr beschleunigen. Hierüber hat Dieterich zahlreiche eingehende Untersuchungen veröffentlicht und die Sachlage in ein klares Licht gestellt. Nach seinen Mittheilungen schieden 42,5 g Opiumauszug nach der Ph. Germ. II., ohne Schütteln, bei ruhigem Stehen, innerhalb 12 Stunden 0,107 — 0,177 g Morphin aus; wurde die Probe alle 4 Stunden einmal kräftig geschüttelt, so erhöhte sich die Ausbeute auf 0,230 bis 0,253 g; bei zweistündlich wiederholtem Schütteln auf 0,315 bis 0,330 g; bei einstündlichem auf 0,358 bis 0,365 g, bei halbstündlichem auf 0,382 bis 0,387 g; bei perpetuirlichem Schütteln auf 0,433 bis 0,439 g. Letztere Ziffer wurde bei ruhigem Stehenlassen selbst nach 36 Stunden nicht erreicht. Diese Angaben beweisen eclatant, wie ungleichmässig das Morphin aus weingeisthaltiger Lösung auskrystallisirt, völlig abhängig von der Häufigkeit des Schüttelns. Sichere Resultate lassen sich also hierbei kaum erzielen. Ganz anders verhält sich jedoch die Sache bei der Ausscheidung des Morphins aus reinwässeriger Lösung. Hier finden wir bei den Zahlen nur geringe Differenzen, die in die dritte Decimalstelle fallen. Es folgt daraus, dass bei der Quantitätsbestimmung, wo es sich in erster Linie um Erzielung sicherer Resultate handelt, das Morphin aus wässeriger, nicht aus weingeisthaltiger Flüssigkeit auszusheiden ist. Nicht die Schönheit der gewonnenen

Morphinkryställchen, sondern ihre Reinheit und eine constante Ausbeute muss maassgebend sein.

Hält man diese Art der Ausscheidung des Morphins fest, so schwindet die Zahl der ein reines Alkaloïd liefernden Methoden sehr zusammen. Es bleibt dann nur übrig, entweder durch genaue Neutralisation des wässerigen Opiumauszugs des Narcotin nebst der amorphen Materie abzuscheiden, oder die Anwendung von Kalk, wobei das Mekonat durch Weingeist, dieser dann durch Abkochen zu entfernen ist. Beide Methoden lassen sich in der vom Verfasser dieser Abhandlung am Schlusse derselben vorgeschlagenen Weise mit Sicherheit und Leichtigkeit ausführen.

Um von der ausgeschiedenen auf die überhaupt vorhandene Quantität des Morphins zu schliessen, ist es nöthig, die Löslichkeit des Morphins in der Flüssigkeit, aus der es krystallisirt, zu wissen, daraus die im Filtrate gelöste Menge zu berechnen und zu der ausgeschiedenen zu addiren. Erst hierdurch gewinnt man eine richtige Schätzung der wirklich vorhandenen Morphinmenge. Ein falscher Weg wäre es, ohne Berücksichtigung der Quantität des Auszugs die Gesammtmenge des Morphins aus der des ausgeschiedenen nach Procentsätzen zu berechnen. 10 g wässeriger Flüssigkeit mehr oder weniger verändern das Resultat bereits um 0,01 g, bei Weingeistgehalt um 0,015 — 0,025 g Morphin. In wässerigen Flüssigkeiten, welche nur wenig freies Ammoniak enthalten, bleibt das Morphin annähernd im gleichen Verhältnisse wie in reinem Wasser gelöst. Die Löslichkeit des Morphins in Wasser von gewöhnlicher Temperatur findet sich in den Lehrbüchern wie 1 : 1000 angegeben. Die verschiedenen Versuche, die mit reinen Morphinlösungen nach Art der Opiumprüfung angestellt wurden, ergaben mir als Resultat, dass jeder g der vom ausgeschiedenen Morphin nach 6 Stunden abfiltrirten, ätherhaltigen wässerigen Flüssigkeit noch 0,001 — 0,0011 g Morphin in Lösung hielt. Man kann daher ohne Bedenken auf jeden g des wässerigen Filtrates 1 mg gelöstes Morphin rechnen. Bei Gegenwart von Weingeist erhöht sich dieser Gehalt, und zwar, wenn man den günstigsten Fall annimmt, nämlich bei recht häufig wiederholtem Schütteln, beträgt er nach 12stündiger Auskrystallisirung bei 21 — 23 Proc. Weingeist (wie ihn die Prüfungsvorschrift der Ph. Germ. II. beim Opium resp. Extractum Opii bestimmt) auf jeden g des Filtrates 0,0013 — 0,0015 g gelöstes Morphin, bei 35 Proc. Weingeist (wie bei den Opiumtincturen) auf

jeden g des Filtrates 0,0025 g gelöstes Morphin. Hiervon nimmt die Ph. Germ. II. bei den Opiumtincturen keine Notiz und verlangt von denselben eine entsprechend gleiche Ausbeute von krystallisirtem Morphin, wie beim Opium; jedoch muss im weingeistreicheren Filtrate der Tincturen 0,112 g Morphin in Lösung zurückgehalten werden, während im weingeistärmeren Filtrate meist nicht über 0,087 g Morphin gelöst bleibt. Hiernach verlangt die Ph. Germ. II. vom Opium, welches zu den Tincturen benutzt worden, einen grösseren Morphingehalt, wie von dem, welches als in Substanz in Gebrauch gezogen wird. Solchen Rechnungen haften jedoch, da das Morphin hier aus weingeisthaltigen Flüssigkeiten auskrystallisirt, immerhin grosse Unsicherheiten an, zufolge des von der Häufigkeit des Schüttelns bedingten Erfolges.

Aus dem Vorstehenden geht ausserdem hervor, dass von einer vollständigen Ausscheidung des Morphins niemals die Rede sein kann. Man wird stets einen Bruchtheil der vorhandenen Menge verlustig gehen. Es ist aber von hohem Werthe, diesen Bruchtheil möglichst genau zu schätzen, was seinerseits auch nur geschehen kann, wenn man das Morphin aus wässerigem Auszuge, unter Zusatz von so viel Aether, dass derselbe eine dünne Schicht über der Flüssigkeit bildet, auskrystallisiren lässt. Die Ammoniakmenge ist dabei nur auf einen geringen Ueberschuss desselben zu bemessen; der von der Ph. Germ. II. gewählte 1 g Liquor Ammonii caustici auf 4 g Opium mag in Anwendung bleiben.

Bevor die in Vorschlag zu bringende neue Methode zur Erörterung gelange, möge eine Kritik der am häufigsten gebrauchten, sowie der neuerdings von E. Dieterich aufgestellten Methode vorangehen.

1) Die Prüfungsmethode der Ph. Germ. II.

Indem das genaue Verfahren der Ph. Germ. II. als bekannt vorausgesetzt wird, mag die kurze Erwähnung erlaubt sein, dass die wässerigen Lösungen des Opiums und seines Extractes mit etwa dem dritten Theile Weingeist und dem vierten Theile Aether, sodann mit Ammoniak im schwachen Ueberschusse versetzt und unter häufigem Umschütteln 12 Stunden bei Seite gestellt werden. Dann wird das ausgeschiedene Morphin mit etwas weingeist- und ätherhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Es soll 10 Proc. des angewendeten Opiums betragen. Bei den Tincturen unterbleibt der Weingeistzusatz, da sie denselben bereits enthalten.

Der Vortheil dieser Methode besteht darin, dass das Morphin, weil aus einer weingeisthaltigen Flüssigkeit ausgeschieden, in schön ausgebildeten, fast farblosen Kryställchen gewonnen wird, welche sich in Kalkwasser ohne alle Färbung auflösen. Diese Kryställchen scheinen den Stempel der Reinheit äusserlich zu zeigen, aber dies ist doch nur Schein, denn das Morphin, welches man nach vorliegender Methode gewinnt, ist mit mehr oder weniger Narcotin (zu 4 und noch mehr Proc. vom Morphin), häufig auch mit Calciummekonat (bis 5 Proc. vom Morphin) beladen und löst sich daher selten ohne Rückstand in 100 Th. Kalkwasser. Die Tincturen liefern in der Regel ein kalkfreies Morphin, wie dies nach dem früher Gesagten erklärlich ist; bei der grösseren Weingeistmenge, welche die Tincturen mitbringen, bleibt auch das Narcotin mehr in Lösung.

Nach dem Vorschlage der Ph.-Commission des deutschen Apothervereins soll das zur Prüfung anzuwendende Opiumpulver zuvor mit Aether ausgewaschen werden; nachher soll die Mischung nochmals mit Aether ausgeschüttelt werden, bevor das Morphin abfiltrirt wird. Obschon man hierdurch das Narcotin zum grossen Theil entfernt, findet sich immer noch ein Rest in Begleitung des ausgeschiedenen Morphins, weshalb vorzuziehen wäre, letzteres nach dem Trocknen wiederholt mit Aether auszuwaschen. Nimmt man dazu eine weingeistige Extraction des Opiums, wie sie bei Bereitung der Tincturen mittelst einer Mischung gleicher Theile Wasser und verdünnten Weingeist angewendet wird, so gelingt es auch, das Calciummekonat fern zu halten. Wenn man nun aber auch in dieser Weise ein reines Morphin gewinnt, so verbleibt immer noch die ungenügende und, was schlimmer ist, inconstante Ausscheidung des Morphins, weil aus weingeisthaltiger Flüssigkeit. Uebrigens wird die Ausscheidung ungemein beschleunigt, wenn man sofort nach vollzogener Mischung 10 bis 15 Minuten lang ununterbrochen schüttelt, dann bei Seite stellt und halbstündlich kräftig agitirt; nach 6 Stunden kann man dann die Probe weitere 6 Stunden ruhig stehen lassen. Trotzdem finden bei dem nämlichen Auszuge unangenehme Schwankungen statt, die das Gefühl grosser Unsicherheit hervorrufen. So differirte bei einem Opium, welches nach meiner (später zur Erörterung gelangenden) Methode 7,4 Proc. reines Morphin ausschied, nach dem Verfahren der Ph. Germ. II. die Ausbeute zwischen 6,9 und 7,4 Proc. eines unreinen, mit Narcotin und Kalkmekonat beladenen Morphins; nach Abzug der Verunreinigungen blieben 6,5 bis

6,75 Proc. reines Morphin. Die mit diesem Opium bereitete Tinctur, deren specifisches Gewicht den gesetzlichen Anforderungen entsprach (= 0,976), ergab nur 5,7 Proc. reines Morphin, das daraus gewonnene Extract nur 14,3 Proc. (nach meiner Methode 15,1 Proc.) reines Morphin. Eine andere Opiumsorte, dessen Morphingehalt nach meiner Methode zu 13 3 Proc. bestimmt wurde, schied nach Ph. Germ. II., bei Befolgung der durch die Ph.-Commission vorgeschlagenen Verbesserungen, nur 12,45 Proc. Morphin aus, trotz recht fleissigen Schüttelns. Eine dritte Sorte Opium lieferte 10,0 Proc. unreines Morphin statt 10,45 Proc. reinen Morphins, welche meine Methode ergab. Untersuchungen mit Morphinhydrochlorid, die nach der Methode der Ph. Germ. II. angestellt wurden, schieden nur 84 Proc. des angewendeten Morphins ab, trotz oft wiederholtem Schütteln und 18 stündigem Abwarten, während meine Methode 88,6 Proc. des angewendeten Morphins lieferte und zwar schon nach 6 Stunden. Hiernach kann die Prüfungsmethode der Ph. Germ. II. trotz des schönen Aussehens der Morphinkrystalle nicht als eine vortheilhafte bezeichnet werden und trägt andererseits den Charakter des Unsicheren an sich.

2) Die Prüfungsmethode unter Anwendung von Kalkhydrat.

Diese, insbesondere von Dr. Hager warm empfohlene Methode gründet sich auf die Leichtlöslichkeit des Morphinkalks in Wasser, während das Narcotin in Kalkwasser unlöslich ist. Aus der Lösung wird alsdann das Morphin durch Chlorammonium ausgeschieden. Dr. Hager giebt hierzu in seinem Commentar zur Ph. Germ. II. eine genau ausgearbeitete Vorschrift, nach welcher gleichfalls etwas Aether zur Probe gesetzt wird, um die Krystallisirung des Morphins zu unterstützen, sowie etwas Benzin, um das Festsetzen der Morphinkryställchen an die Gefässwand zu verhüten. Durch den Zusatz von Kalkhydrat (auf 1 g Opium genügen 0,25 g Kalkhydrat) zum Opium bei der kalten Extraction desselben mit der zehnfachen Menge Wassers bleibt alles Narcotin ungelöst, während sämmtliches Morphin in Verbindung mit Kalk ausgezogen wird. Das Chlorammonium (0,5 g auf 1 g Kalk) zerlegt im Filtrate den Morphinkalk; neben Chlorcalcium entsteht Ammoniak, welches das Morphin nicht in Lösung zu halten vermag, da es in viel zu ungenügender Menge gebildet wird. Dies sind die starken Seiten der Methode. Auch

geschieht die Ausscheidung des Morphins aus wässeriger Flüssigkeit, weshalb sie nach 4 Stunden schon beendigt ist und auch stets gleichmässig ausfällt.

Jedoch gewinnt man nach dieser Methode kein reines Morphin, was auch Dr. Hager zugiebt und 10 Proc. vom Morphin in Abzug bringen lässt. Es findet sich im ausgeschiedenen Alkaloïd eine oft recht ansehnliche Menge Calciummekonat (selten unter 5 Proc. vom Morphin). Solches bildet sich durch den Kalkzusatz noch besonders aus der vorhandenen Mekonsäure, wohl auch aus dem Mekonin, welches bei Behandlung mit Kalk in Mekonsäure übergeht. Schon in den ersten 4 Stunden fanden sich nicht unbedeutende Quantitäten mekonsauren Kalkes im auskrystallisirten Morphin, wie auch die Opiumtinctur, mit Kalk behandelt, schon innerhalb 10 Stunden ein Morphin mit 5 Proc. des Mekonats ausgab. Ausserdem fällt das Morphin stark gefärbt, gewöhnlich braun und sehr unansehnlich krystallisirt nieder. Es löst sich in 100 Theilen Kalkwasser mit gelber Farbe und setzt daraus einen braunen Bodensatz ab.

Man könnte diese Kalkprobe dahin verbessern, dass man den Kalkauszug mit der Hälfte Weingeist versetzt, nach einer Stunde den ausgeschiedenen mekonsauren Kalk abfiltrirt, und dem Filtrate Chlorammonium und Aether zugiebt. Alsdann gewinnt man ein fast ungefärbtes, reines Morphin, das sich in Kalkwasser klar und vollkommen auflöst. Aber die Ausscheidung geschieht alsdann wieder aus einer weingeisthaltigen Flüssigkeit und besitzt darum die nämlichen Schattenseiten und Mängel, wie die zuvor besprochene Methode der Pharmacopöe. Verjagt man jedoch den Weingeist nach dem Zusatze des Chlorammoniums, filtrirt die rückständige, neutral gewordene Flüssigkeit von der braunen Ausscheidung und fügt zum Filtrate Aether und etwas Ammoniak (bis zur alkalischen Reaction), so gewinnt man das Morphin in 4 Stunden in grösstmöglicher Menge, als schwach gelb gefärbte, kleine Kryställchen, aber von vollkommener Löslichkeit in Kalkwasser. Wir haben alsdann eine Modifikation meiner später erwähnten Methode ausgeführt.

3) Methode nach E. Dieterich.

E. Dieterich veröffentlichte in der Centralhalle (1886, Nr. 43 und 44) eine von ihm construirte Methode, die sich auf die von ihm aufgefundene Thatsache stützt, dass bei genauer Neutralisation des wässerigen Opiumauszugs, der wässerigen Opiumextractlösung,

sowie der auf die Hälfte eingekochten und dann wieder mit Wasser ergänzten Tincturen, sofort nur das Narcotin, erst nach einiger Zeit das Morphin ausscheidet. Dieterich fügt also zu 50 g des Opiumauszugs (1 : 10) 2 ccm Normal-Ammoniak (170 Liq. Ammonii caust. auf 1 l) bis zur genauen Neutralisation, filtrirt sofort durch ein bereitgehaltenes Filterchen vom ausgeschiedenen, narcotinhaltigen Niederschlage ab und giebt zu 44,2 g des Filtrats (= 4 g Opium) 10 g Aether und 4 ccm Normal-Ammoniak, worauf er nach gelindem Umschwenken 6 Stunden bei Seite stellt. Nach dieser Zeit hebt er die Aetherschicht möglichst vollständig ab, schüttelt die Flüssigkeit nochmals gelinde mit 10 g Aether um, hebt letzteren abermals ab und sammelt darauf die ausgeschiedenen Morphinkryställchen auf einem 8 cm breiten Filter, wäscht sie zweimal mit je 5 ccm äthergesättigtem Wasser ab, worauf er sie nebst dem Filter bei 100 ^{0} trocknet und wägt.

Zu bemerken ist hier, dass ein starkes Schütteln des Auszugs mit dem Aether wegen Bildung einer sich nur schwierig trennenden, emulsionsartigen Schicht zu meiden ist. Auch wird man genöthigt, eine verdünnte Ammoniaklösung, wie das Normalammoniak ist, zur Neutralisation anzuwenden, da die hierzu hinreichende Menge zehnprocentigen Ammoniaks sich auf wenige Tropfen beläuft und daher leicht ein zu grosser Zusatz geschieht. Auch die nachher zur Fällung des Morphins angewendete Menge des Normalammoniaks hat Dieterich genau auf 4 ccm normirt, da ihm sowohl ein Weniger, wie ein Mehr desselben die Ausbeute an Morphin verringerte. Sehr zahlreiche genaue und gut zusammenstimmende Analysen wurden beigefügt und dienen der Methode sehr zur Empfehlung.

Die Vorzüge des Verfahrens liegen auf der Hand. Es wird durch die Sättigung nicht allein das Narcotin entfernt, sondern auch die oben oft erwähnte braune, amorphe Materie, welche das aus wässerigen Opiumauszügen auskrystallisirende Morphin in der Regel begleitet. Da die Ausscheidung des Morphins hier aus einer weingeistfreien Flüssigkeit geschieht, so beendigt sie sich nach 5 — 6 Stunden und vollzieht sich nicht allein quantitativ am reichlichsten, sondern auch vollkommen gleichmässig. Bei längerem Stehen scheidet sich übrigens auch etwas mekonsaurer Kalk aus, so dass die an sich nicht bedeutenden Mengen, welche nach den ersten 6 Stunden auskrystallisiren, zur Hauptmasse aus dem Mekonate bestehen, nur mit höchst geringen Mengen Morphin.

Wie sehr mich auch anfangs die nach dieser Methode ausgeführten Analysen befriedigten, so nahm ich bei später wiederholten Untersuchungen grosse Morphinverluste wahr, wenn nicht eine übergrosse Vorsicht beim Neutralisiren mit Ammoniak geübt wurde. Die Ausscheidung des Morphins schliesst sich beim ersten Tropfen Ammoniaks an, der über den Punkt der Neutralität zugesetzt ist. Die Neutralität ist immer nur einem Punkte zu vergleichen und in diesem Falle um so schwieriger erreichbar, da das Ammoniak nur bis zum Aufhören der saueren Reaction des Opiumauszugs zugesetzt werden darf, ein auch noch so geringes Ueberschreiten dieses Punktes aber bereits einen Verlust an Morphin nach sich zieht. Eine, wenn auch noch so schwache Bläuung des rothen Lackmuspapieres würde die ganze Analyse verderben. Die guten Resultate, welche Dieterich aufweist, lassen sich also nur durch äusserste Sorgfalt bei der Neutralisation erreichen. Aus demselben Grunde ist die Sättigung auch mit stark verdünntem Ammoniak vorzunehmen, damit niemals lokale Uebersättigung stattfinde.

Bei nicht genügender Sättigung droht die Gefahr einer unvollständigen Reinigung vom Narcotin und zumal von dem braunen, amorphen, harzartigen Körper, der bereits öfters Erwähnung gefunden hat. Hier heisst es also, geschickt zwischen Scylla und Charybdis zu segeln; der ganze Erfolg der Arbeit hängt davon ab. Giebt uns auch Dieterich für 50 g Opiumauszug genau 2 ccm Normal-Ammoniak als gerade hinreichend zur Herstellung der Neutralität an, so stimmt dies sicherlich für das von ihm unter Händen befindliche Opium, wie es auch für die von mir untersuchten Proben stimmte. Wer wagt aber zu behaupten, dass diese Menge für jedwedes im Handel befindliche Opium passe? Opium ist ein Naturproduct und, wie alle solche, auch selten gleichmässig. Aehnlich wie sein Morphingehalt stark wechselt, möchte auch die Menge der freien Mekonsäure wechseln. Ob dieselbe nun frei ist oder an Narcotin gebunden, dessen Salze bekanntlich saure Reaction besitzen, — jedenfalls bewirkt sie die Lösung der geringen Mengen Narcotins, die sich im wässerigen Opiumauszuge finden. Die wechselnde Morphinmenge verschiedener Opiumsorten gestattet auch nicht, für alle Fälle das gerade zur Ausscheidung genügende Maass des Fällungsmittels in einer bestimmten Grösse des späteren Zusatzes von Normal-Ammoniak vorzuschreiben, wie dies Dieterich thut. Es lässt sich nicht immer ein kleiner Ueberschuss des Fällungsmittels umgehen,

da man dessen Menge auf den grösstmöglichen Morphingehalt richten muss.

Uebrigens ist bei genau ausgeführter Neutralisation die Gefahr einer vorzeitigen Auskrystallisirung von Morphin nur gering und kann das Filtrat immerhin einige Zeit stehen, ohne Morphin abzuscheiden, im Falle man beim Ammoniakzusatz nicht über den Punkt der Neutralität hinaus gegangen ist. Versuche haben mir dies erwiesen.

4) Methode von Schlickum.

In Würdigung der grossen Vorzüge, die das richtig ausgeführte Verfahren nach Dieterich besitzt, bestrebte sich der Schreiber dieses Aufsatzes, eine Methode zu suchen, welche diese Vorzüge wahre, gleichzeitig aber die Schwierigkeiten und Bedenken des vorhin benannten Verfahrens vermeide. Es ist demselben nun auch, wie es ihm scheinen will, geglückt, ein Mittel zu finden, völlige Neutralität des Opiumauszugs herzustellen, ohne Gefahr zu laufen, das geringste Quantum Morphin zu verlieren. Durch Versuche an reinen Morphinlösungen wurde dieser Weg wiederholt geprüft und als durchaus zuverlässig gefunden.

Dieses neue Verfahren gründet sich auf die Thatsache, dass eine Morphinsalzlösung, im Falle sie nicht concentrirt ist, also etwa in der Stärke sich befindet, wie in den Opiumauszügen und Tincturen, beim Versetzen mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak (bis zur schwach alkalischen Reaction) das Morphin zwar nach kurzer Zeit auszuscheiden beginnt, dies aber nicht mehr thut und dauernd klar bleibt, wenn man die schwach ammoniakalische Mischung mit der Hälfte ihres Gewichts Weingeist versetzt und darauf denselben durch Abkochen wieder entfernt. Die weingeisthaltige Flüssigkeit lässt in der Hitze kein Morphin auskrystallisiren, umgekehrt bewirkt sie Wiederauflösung von etwa zuvor ausgeschiedenem Morphin. Zugleich mit den Weingeistdämpfen verflüchtigt sich der Ueberschuss des Ammoniaks, so dass eine vollständig neutrale Flüssigkeit restirt, wenn man das Abkochen bis zur Hälfte der Mischung fortsetzt. Dann bleibt die auf ihr ursprüngliches Gewicht mit Wasser ergänzte Probe klar und trübt sich weder bei tagelanger Aufbewahrung, noch lässt sie Morphin auskrystallisiren. Folgender Versuch wurde wiederholt ausgeführt und stets mit dem gleichen Erfolge:

0,286 g reines Morphin, in 21 g einer Mischung aus gleichen Theilen Wasser und verdünntem Weingeist mit Hülfe einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, dann mit 0,3 g Ammoniak schwach alkalisch gemacht, bis zu 12 g abgekocht, mit Wasser wieder auf 21,3 g verdünnt, reagirte völlig neutral und blieb ungetrübt. Gab man dann 5 g Aether und 0,5 g Ammoniak hinzu, so begann das Morphin sofort auszukrystallisiren und betrug, nach 5 Stunden abfiltrirt und mit 4 g Wasser ausgewaschen, 0,257 g.

Unterblieb der Weingeistzusatz und das Abkochen, so schied 0,5 g Ammoniak aus der Lösung von 0,286 g Morphin in 21 g Wasser 0,258 g Morphin innerhalb 4 Stunden aus.

In beiden Fällen setzten die Filtrate bei längerem Stehen kein Morphin mehr ab.

In einem anderen Falle ergab eine Auflösung von 0,20 reinem Morphin in 21 g Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure sowohl bei directer Fällung durch 0,5 g Ammoniak, wie bei Zusatz von 10 g Weingeist und obiger Behandlung, nach Auswaschen mit wenigen ccm Wasser 0,172 resp. 0,170 g ausgeschiedenes Morphin. Beidemale blieb im Filtrate nebst Waschwasser ca. 1 mg Morphin pro 1 g Flüssigkeit gelöst. Die Behandlung mit Weingeist und das Abkochen veranlasste keine vorzeitige Morphinausscheidung und führte zum sicheren Resultate.

Gründen wir hierauf ein Verfahren bei der Morphinbestimmung im Opium und dessen Präparaten, so können wir die Opiumtincturen direct verwenden, ohne weiteren Zusatz von Weingeist; wässerige Opiumauszüge werden mit der Hälfte Weingeist vermischt. Da es aber besser ist, das Calciummekonat gar nicht in Lösung zu bringen, um der Gefahr zu entgehen, bei zufällig längerem Stehen ein mit diesem Mekonate verunreinigtes Morphin zu erhalten, so wäre vorzuziehen, das Opium, wie dessen Extract direct mit einer Mischung aus gleichen Theilen Wasser und verdünntem Weingeist zu erschöpfen. Der einzige Nachtheil, den dieses Verfahren vor dem Gebrauche rein wässeriger Auszüge besitzt, ist, dass die abgekochte Flüssigkeit etwas trüber ist und schwieriger filtrirt. Das anfangs Durchlaufende muss gewöhnlich nochmals aufs Filter zurückgegeben werden, bevor es klar wird. Dieser Nachtheil wird jedoch, da das Filtriren der abgekochten Flüssigkeit in aller Ruhe geschehen kann, ohne Besorgniss eines Morphinverlustes, hinreichend aufge-

wogen dadurch, dass man das Morphin selbst nach 12 Stunden stets frei von mekonsaurem Kalke gewinnt.

Da das Auswaschen des Filters mit dem auskrystallisirten Morphin stets ein beschränktes sein muss, empfiehlt sich nicht die Anwendung eines im getrockneten Zustande gewogenen Filterchens, wie dies Ph. Germ. II. vorschreibt; dasselbe bleibt nach dem abermaligen Trocknen, zufolge geringer Mengen Mutterlauge, stets etwas schwerer zurück. So wurde für ein Filter von 50 mm Durchmesser und 0,190 g Gewicht nach dem Durchgange eines klaren Opiumauszugs und nachfolgendem Auswaschen mit einigen ccm Wasser, eine Gewichtszunahme auf 0,199 g constatirt. Es möchte bei diesen Prüfungen das ältere Verfahren vorzuziehen sein, zwei gleichgrosse aber auch gleichschwere — Filterchen in einander zu stecken und nach dem Trocknen das äussere als Tara zu gebrauchen.

In dieser Weise wurde eine Reihe von Untersuchungen angestellt und ihre Resultate als mit denen nach Dieterich'schem Verfahren sehr gut zusammenstimmend gefunden. Bei einer Opiumtinctur wurde auf 1 g Opium nach der vorliegenden neuen Methode 0,0695 g Morphin, nach Dieterichs Verfahren 0,0690 g desselben erhalten; das bei dieser Tinctur benutzte Opium ergab in einem wässerigen Auszuge nach der neuen Methode 0,0675 g, nach Dieterich's Verfahren 0,0680 g Morphin, während nach der Methode der Ph. Germ. II. im ersten Falle nur 0,057 g ziemlich reines, im zweiten Falle 0,069 g unreines Morphin gewonnen wurden, welche letztere Menge auf 0,065 g reines Alkaloïd zu berechnen war.

Wird bei Innehaltung des Verhältnisses von 10,625 g Auszug auf 1 g Opiumpulver zur gefundenen Morphinmenge 0,015 g, d. i. 1,5 Procent Morphin hinzugerechnet, so erhält man die im Opium wirklich vorhandene Morphinmenge.

Das bei dieser Methode gewonnene Morphin ist zwar etwas gelblich gefärbt und kleinkrystallisirt, zeichnet sich aber durch Reinheit und klare, vollständige Löslichkeit in 100 Theilen Kalkwasser aus.

Nach dem Vorstehenden lassen sich nun folgende Prüfungsvorschriften formuliren, wobei noch darauf geachtet ist, bei dem Preise, den diese Arzneimittel besitzen, etwas haushälterisch mit ihnen zu verfahren. Es lassen sich 0,20 g mit derselben Genauigkeit abwägen, als 0,40 g, und da die Mengenverhältnisse relativ

sind, ändert sich dadurch nichts am Ergebniss. Die Anforderungen, dass das Opiumpulver 10 Proc. Morphin liefern soll, sind zunächst beibehalten worden; in der Wirklichkeit entspricht eine solche Menge 11,5 Proc. im Opiumpulver, etwa 10 Proc. im naturellen Opium vorhandenem Morphin!

A. Prüfung des Opiums.

3,0 g Opiumpulver werden mit einer Mischung aus
verdünntem Weingeist . . . . 15 g
Wasser . . . . 15 g
unter öfterem Durchschütteln 12 Stunden verschlossen digerirt. Das Filtrat wird seinem Gewichte nach bestimmt, mit einigen Tropfen Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und auf die Hälfte seines Gewichtes eingekocht. Nachdem man die rückständige Flüssigkeit mit Wasser auf ihr ursprüngliches Gewicht verdünnt hat, filtrirt man sie. 21,25 g dieses Filtrats werden mit 5 g Aether und 0,4 g Ammoniak gemischt und 5 bis 6 Stunden unter zuweiligem Umschwenken bei Seite gestellt. Darauf wird die ätherische Schicht, so viel es geht, mit einer Pipette klar abgehoben und die übrige Mischung durch zwei gleichgrosse und gleichschwere Filterchen von 50 bis 80 mm Durchmesser filtrirt. Man sammelt sämmtliches ausgeschiedene Morphin sorgfältig auf dem Filter, wäscht es zweimal mit je 2 ccm Wasser aus, trocknet es auf dem Filter bei 100° und wägt es, das äussere Filter als Tara benutzend. Sein Gewicht muss mindestens 0,20 g betragen.

(Will man das Opium mit 30 g reinem Wasser ausziehen, so ist dem Auszuge die Hälfte Weingeist zuzusetzen, nach Beigabe von etwas Ammoniak zur Hälfte der Gesammtmischung einzukochen, dann wieder auf das ursprüngliche Gewicht des Auszugs zu verdünnen. Im Uebrigen ist, wie oben angegeben, zu verfahren, jedoch zur Ausscheidung des Morphins keinesfalls länger als 5 Stunden zu warten.)

B. Prüfung des Opiumextractes.

1,5 g Opiumextract werden in einer Mischung aus
verdünntem Weingeist . . . . 10,5 g
Wasser . . . . 10,5 g
ohne Anwendung von Wärme gelöst und filtrirt. Das genau gewogene Filtrat versetzt man mit einigen Tropfen Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction, kocht es zur Hälfte ein, verdünnt es

darauf mit Wasser auf sein ursprüngliches Gewicht und filtrirt. 15 g dieses Filtrates werden, nach Zusatz von 5 g Aether und 0,4 Ammoniak, 5 bis 6 Stunden unter bisweiligem Umschwenken bei Seite gestellt. Das alsdann ausgeschiedene Morphin, in der bei der Opiumprüfung angegebenen Weise gesammelt und getrocknet, muss mindestens 0,17 g betragen.

C. Prüfung der Tinctura Opii simplex und crocata.

25 g der Tinctur werden mit einigen Tropfen Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und bis zur Hälfte eingekocht. Nachdem die rückständige Flüssigkeit mit Wasser wieder zu 25 g verdünnt worden, filtrirt man sie. 20 g dieses Filtrates werden, nach Zumischung von 5 g Aether und 0,4 Ammoniak, 5 bis 6 Stunden unter bisweiligem Umschwenken bei Seite gestellt. Das alsdann ausgeschiedene Morphin, in der bei der Opiumprüfung angegebenen Weise gesammelt, muss mindestens 0,19 g betragen.

Diese neue Methode gründet sich auf den Umstand, dass das Morphin beim Verkochen seiner weingeisthaltigen Lösung Ammoniaksalze zu zersetzen vermag. Das Ammoniak, welches durch das Morphin in Freiheit gesetzt wird, verdampft dann mit dem Weingeiste, nach dessen Entfernen durch Eindampfen auf die Hälfte der Lösung man eine neutrale Morphinlösung erzielt, die sich klar hält. Bei obigen Prüfungen des Opiums und seiner Präparate wird hierdurch nicht allein jeglicher Ueberschuss an Ammoniak entfernt, sondern auch dasjenige Ammoniak, welches bereits Morphin aus seiner Salzverbindung ausgeschieden hat. Man kann sich von der Richtigkeit des Gesagten leicht überzeugen, wenn man folgenden Versuch anstellt:

0,2 g reines Morphin wird mit 0,1 g Chlorammonium in einer Mischung aus 10 g Wasser und 10 g verdünntem Weingeist zum Sieden erhitzt und die gewonnene Lösung bis zur Hälfte eingekocht. Beim Sieden nimmt man das Entweichen freien Ammoniaks sowohl durch den Geruch wahr, wie durch Bläuung von genähertem rothem Lackmuspapier und durch die Bildung von Nebel bei Annäherung eines mit Salzsäure benetzten Glasstabs. Schliesslich resultirt eine völlig neutrale Flüssigkeit, welche selbst nach längerer Zeit kein Morphin ausscheidet. Prüft man sie auf ihren Morphingehalt durch Zusatz von etwas Ammoniak und Aether, so gelingt die Abscheidung von mindestens 0,17 g krystallinischen Morphins; der Rest bleibt in Lösung.

Das Narcotin besitzt, als sehr schwache Base, nicht das Vermögen, in obiger Weise Ammoniaksalze zu zersetzen. Löst man in ähnlicher Weise Narcotin in verdünntem Weingeist, giebt ein gleiches Quantum Wasser hinzu und etwas Chlorammonium, so scheidet sich beim Verkochen des Weingeistes sämmtliches Narcotin ab, während kein Ammoniak entweicht. Man erhält die ganze Narcotinmenge wieder, wenn man die vom Weingeist befreite Flüssigkeit abfiltrirt.

Nachweis des Phosphors nach Mitscherlich.

Das Referat im Novemberheft des Archivs pag. 935 über den Nachweis von Phosphor nach dem Mitscherlich'schen Verfahren giebt zu nachstehender Berichtigung Veranlassung. In meinem Vortrage in der letzten diesjährigen Naturforscher-Versammlung habe ich nicht gesagt, dass selbst ganz erhebliche Quantitäten von Phosphor bei Gegenwart von Carbolsäure die Fähigkeit zu leuchten verlieren, sondern wie das Tageblatt der 59. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte richtig referirt, nur behauptet, dass kleine Mengen Phosphor leicht übersehen werden können (Seite 421). Ich habe namentlich angeführt, dass bei 200 g des 3proc. Carbolwassers mit 1 mg Phosphor versetzt ein Leuchten nicht beobachtet werden konnte, auch nicht nach dem Zusatz von 2 mg zu dieser Menge Carbolsäure; indessen wurde das Leuchten ganz deutlich, als 5 mg Phosphor der betreffenden Menge Carbolwasser zugesetzt waren.

Die Untersuchungen wurden mit grosser Sorgfalt ausgeführt, so dass an den Wandungen des Glases etc. Lichtreflexe nicht eintreten konnten, welche zu Täuschungen hätten führen können.

Posen, den 20. December 1886.

Dr. Mankiewicz, Med.-Assessor.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Die electrolytische Entwickelung des Arsenwasserstoffs zum Nachweise des Arsens. — Unter den vielen in Vorschlag gebrachten Methoden der Arsenwasserstoffentwickelung zum Nachweise des Arsens ist das Verfahren der Abscheidung des Arsens als Arsenwasserstoff auf electrolytischem Wege schon früher von Dragendorff als ein höchst empfindliches bezeichnet worden. C. H. Wolff hat sich neuerdings sehr eingehend mit dieser Methode beschäftigt und gefunden, dass dieselbe in der That in Sicherheit der

Ausführung, in Bewahrung vor Irrthum und in Empfindlichkeit alle anderen Verfahren übertrifft. Die Arbeit Wolff's ist eine ziemlich umfangreiche; es ist nicht möglich, sie an dieser Stelle vollständig zu reproduciren und es muss auf das Original verwiesen werden, um so mehr, als dasselbe auch eine Abbildung der verwandten Apparate bringt, ohne welche die Beschreibung sich nicht wohl geben lässt.

Es mögen nur noch kurz die Vorzüge der Methode angedeutet werden: Bei gänzlicher Vermeidung aller genugsam bekannten Fehlerquellen anderer Methoden zur Umwandlung der vorhandenen Arsenverbindungen in Arsenwasserstoff gestattet die electrolytische Entwickelung des Arsenwasserstoffgases die Anwendung verhältnissmässig kleiner Entwickelungsgefässe und dementsprechend geringer Flüssigkeitsmengen, deren Volumen auch bei stundenlanger Entwickelung, abgesehen von der durch den allmählichen Zusatz der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit bedingten Volumenvermehrung, nicht verändert wird. Die relative Empfindlichkeit des Arsennachweises, die durch die Grösse des Entwickelungsgefässes und der Menge der verwandten Flüssigkeit beeinflusst wird, ist dadurch, eine grössere und gleich grosse und constante Stromstärke vorausgesetzt, eine in gegebener Zeit stets gleichbleibende, so dass dadurch proportional der vorhandenen Arsenmenge vergleichbare Werthe erhalten werden können. Die Entwickelung des Gases ist proportional der Stromstärke eine durchaus gleichmässige und gleichbleibende; eine Unterbrechung resp. Schliessung des Stromes gestattet, dieselbe nach belieben sofort aufzuheben und wieder beginnen zu lassen. (*Pharm. Centralh.* 27, *608.*)

Zur Chromatprobe des Chinins. — G. Vulpius hat mit dieser interessanten neuen von de Vrij angegebenen und im 1. Decemberheft des Archivs schon kurz besprochenen Prüfungsmethode des Chinins weiter experimentirt und scheibt nunmehr Folgendes: „Zuvor möge daran erinnert sein, dass bei dieser Probe 1 Theil des zu untersuchenden Sulfats in 100 Theilen kochenden Wassers gelöst, etwa $^1/_4$ Theil in wenig Wasser gelösten Kaliumchromats zugesetzt, nach 24 Stunden vom ausgeschiedenen und später im getrockneten Zustande zu wägenden Chininchromat abfiltrirt, das Filtrat nach Zugabe von wenigen Tropfen Natronlauge auf dem Wasserbade auf etwa 60 Theile eingeengt und nach dem Erkalten der schon während des Erwärmens ausgeschiedene Niederschlag von Nebenalkaloïden gesammelt und nach dem Trocknen gewogen wird.

Es wurden jeweils 2 g chemisch reines Chininsulfat versetzt mit 0,1 g Sulfat von Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin, sowie endlich auch die gleiche Menge reines Chininsulfat für sich der Probe unterworfen. Das Gewicht des Chromatniederschlages hätte in allen Fällen betragen müssen 1,721 g, es betrug bei reinem Sulfat 1,735 g, mit Chinidinzusatz 1,775 g, mit Cinchoninzusatz 1,774 g, mit Cinchonidinzusatz 1,782 g, also durchweg etwas über die erwartete Menge. Die Frage, ob dieses Plus auf Rechnung mitniedergeschlagener Nebenalkaloïde zu schreiben sei, musste sich durch das Gewicht der aus den betreffenden alkalisch gemachten Filtraten nach dem Eindampfen auf $^3/_5$ des Volums ausgeschiedener Nebenalkaloïde beantworten lassen. Es wurden

	erwartet:	erhalten:
bei reinem Chininsulfat	0	0,008
mit Zusatz von Chinidin	0,083	0,075
- - - Cinchonin . . .	0,081	0,076
- - - Cinchonidin . .	0,074	0,070

Wenn man erwägt, dass nicht die letzte Spur der Nebenalkaloïde gefällt werden konnte, sondern ein gewisser, wenn auch noch so kleiner, dem betreffenden Löslichkeitscoëfficienten entsprechender Theil sich gelöst halten musste, so kann man einestheils mit dem Ergebniss wohl zufrieden sein, andererseits aber ist die Ausnahme ausgeschlossen, dass das durchweg beob-

achtete Zuviel des Chromatniederschlages von mitauskrystallisirten Chromaten der Nebenalkaloïde herrühre. Damit bleibt aber dann für dieses Plus, wenn man dafür nicht eine unvollständige, weil schwierige Trocknung verantwortlich machen will, nur die eine mögliche Erklärung übrig, dass das in halbgefülltem Glase aufbewahrt gewesene Chininsulfat schon kleine Mengen seines Krystallwassers verloren hatte. Wiederholungen der Versuche mit einem bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Chininsulfate müssten darüber die gewünschte Aufklärung verschaffen.

Was nun den Umstand anbelangt, dass auch beim reinen Chininsulfat das alkalisch gemachte Filtrat vom Chromatniederschlag beim Erkalten nach dem Concentriren eine kleine Ausscheidung lieferte, so rührt die letztere eben von Chinin her, welches sich nicht mehr in der verminderten Wassermenge gelöst halten konnte. De Vrij spricht auch stets nur davon, dass **während des Eindampfens** auf $^3/_5$ seines Volumens das alkalisch gemachte Filtrat vom Chromatniederschlage bei reinem Chininsulfat klar bleibe. Dieses traf vollständig zu.

Endlich wurde noch eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen jeweils überhaupt nur 0,1 g der vier in Frage kommenden Sulfalte in 200 g Wasser gelöst und im Uebrigen wie früher verfahren wurde. Da zeigte sich denn bei den drei Nebenalkaloïden keine Spur eines Chromatniederschlages während 24stündigen Stehens bei Zimmertemperatur, wohl aber waren innerhalb dieser Zeit 0,056 g Chininchromat ausgeschieden worden. Nach den Angaben von de Vrij hätte das nicht der Fall sein dürfen, denn derselbe will bei Feststellung der Menge des ausgeschiedenen Chininchromates eine Correctur von 0,05 g Chromat für je 100 ccm des Filtrates und Waschwassers in Rechnung gestellt wissen. Nun enthielt aber die Gesammtflüssigkeit von 200 ccm in dem vorliegenden Falle überhaupt nur 0,086 g Chromat, also 0,043 g in 100 ccm, und trotzdem krystallisirte über die Hälfte dieser Menge innerhalb 24 Stunden aus. Hieraus folgt, dass unter Umständen diese Correcturzahl viel niedriger gegriffen werden muss.

Die Ausscheidung von Reinalkaloïd betrug in dieser Versuchsreihe bei Chininsulfat 0,007 g, bei Chinidinsulfat 0,060 g, bei Cinchonidinsulfat 0,067 g, hier also durchweg auch bei den Nebenalkaloïden etwas weniger, als wenn neben diesen noch grössere Chininmengen vorhanden waren. In letzterem Falle wird also wahrscheinlich doch ein minimaler Betrag von Chinin durch die sich ausscheidenden Nebenalkaloïde mit niedergeschlagen.

Als wichtigstes Resultat bleibt die Thatsache bestehen, dass ein von Nebenalkaloïden freies Chininsulfat nach Ausfällen des Chromates ein Filtrat liefert, welches nach Zusatz von Alkali während des Einengens auf das bezeichnete Volumen, so lange noch heiss, klar bleibt. Im Uebrigen erfordert auch diese Methode manche Cautelen und vorsichtige Beurtheilung der Resultate.“ (*Pharm. Centralh.* 27, *583.*)

Zur Untersuchung von Extracten. — O. Schweissinger hat seine Untersuchungen von narkotischen Extracten, über die schon zum Oefteren im Archiv berichtet worden ist, noch auf einige andere Extracte ausgedehnt, von denen folgende erwähnt sein mögen.

Extractum Graminis. Die Bestandtheile der trocknen Wurzel und auch des Extractes sind ausser Mannit, Fruchtzucker und Dextrin (2 bis 3 Proc.) milchsaure Salze und besonders Triticin, eine dem Inulin verwandte Substanz. Die wässerige Lösung des Triticins dreht die Polarisationsebene nach links. Hierauf kann der Nachweis der Verfälschung mit rechtsdrehenden Zuckerarten begründet werden. Man wendet hierzu eine 10proc. Lösung an, fällt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, entfärbt, wenn nöthig, mit Thierkohle und polarisirt. Die 10proc. Lösung eines unzweifelhaft echten Extractes, welches ich untersuchte, drehte — 5,3, nach dem Invertiren — 7; durch Titriren wurden gefunden vor dem Invertiren 45 Proc., nach demselben 55,5 Proc. Triticin wird durch Erhitzen mit oder ohne Säure in Lävulose

übergeführt, doch scheint diese Umsetzung ziemlich langsam vor sich zu gehen. Für den qualitativen Versuch möge bemerkt werden, dass Extractum Graminis schon in der Kälte stark reducirt. Dextrin in 10proc. Lösung polarisirte + 27°. Extractum Graminis mit 50 Proc. Dextrin = + 10°. Die Zahlen verstehen sich für das 200 mm Rohr im Wild'schen Polaristrobometer.

Extracte mit Bitterstoffen. Zur qualitativen Unterscheidung mancher Extracte ist vor längeren Jahren einmal das Erwärmen mit Schwefelsäure und Beobachten des sich entwickelnden Geruchs angegeben worden; Verf. hat dieses Verfahren für Extracte, welche Bitterstoffe, resp. Glycoside enthalten, recht brauchbar befunden. Man kann zum Theil schon durch einfaches Erwärmen von einer geringen Menge des Extractes mit verdünnter Schwefelsäure im Reagensglase die Entwickelung des charakteristischen Geruchs wahrnehmen, während dieser sonst in den Extracten meist wenig ausgebildet ist.

Die Isolirung der Bitterstoffe aus den Extracten gelingt ziemlich leicht durch Digeriren mit Thierkohle. Extractum Trifolii wurde in dieser Weise behandelt. 20 g des Extractes in 150 g Wasser gelöst, wurden mit 10 g frisch geglühter Thierkohle digerirt; nach zwei Tagen war die Flüssigkeit vollkommen entbittert. Durch Auskochen der Kohle mit Alkohol lässt sich der Bitterstoff ziemlich leicht wieder isoliren. Man benutzt hierzu ein kleines Kölbchen mit einer als Rückflusskühler dienenden langen Glasröhre; bei einem Versuche wurden 0,14 Proc. gewonnen. In heissem Wasser ist der grösste Theil des Bitterstoffes löslich, scheidet sich jedoch beim Erkalten in Form öliger Tropfen wieder aus. Der in Wasser gelöste Bitterstoff wird beim Kochen mit Schwefelsäure in einen starkriechenden Körper (Monocyanthol) und Zucker zersetzt. Die Reaction gelingt schon mit sehr kleinen Mengen.

Extractum Colombo. Einige Körnchen Extract geben in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser eine klare citronengelbe Lösung, welche durch Alkalien etwas dunkler gefärbt wird. Durch Chlorwasser tritt in der sauren gelben Lösung eine schön rosenrothe Farbe, besonders bei auffallendem Licht, auf, die allmählich verblasst und fast farblos wird. Dieselbe Reaction tritt mit Bromwasser ein, doch erhält man in concentrirter Lösung eine rothe Fällung.

Extractum Hydrastis Canadensis. 1 Tropfen des Fluid-Extracts in 1 ccm Wasser mit 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure wird allmählich roth, mit 2 Tropfen rauchender Salpetersäure sofort roth.

Auch treten die bei Extractum Colombo beschriebenen Färbungen auf und sind beide wohl auf die Gegenwart von Berberin zurückzuführen.

Extractum Ligni Campechiani. Dieses Extract findet zwar in der Medicin nur geringe Anwendung, jedoch wird es öfter in den Apotheken als Tinten- und Farbmaterial gefordert, auch könnte von Färbereien die Untersuchung auf die Güte eines Materials verlangt werden. Es möge daher darauf aufmerksam gemacht werden, dass sowohl die trocknen, wie die flüssigen Blauholzextracte stark mit Melasse und Dextrin verfälscht werden. Da reines Blauholzextract fast gar keine polarisirenden oder die Fehling'sche Lösung reducirenden Substanzen enthält, so ist der Nachweis jener Verfälschungen unschwer zu führen, wenn man mit Bleiessig vollkommen ausfällt und das Filtrat untersucht. Von sechs untersuchten Extracten erwiesen sich zwei flüssige und ein festes als stark verfälscht; zum Theil waren dieselben auch schon durch ihre geringe Ausgiebigkeit aufgefallen. *(Pharm. Centralh. 27, 597 u. 613.)*

Liquor Ferri albuminati. — Das hauptsächlichste Erforderniss an einen guten Liquor Ferri albuminati ist, dass er neutral oder schwach alkalisch, aber nicht sauer reagire, weil er in letzterem Falle die als Verdünnungsmittel gewöhnlich mitverordnete Milch zum Coaguliren bringt. Der ersteren Bedingung entsprach seither nur das unter dem Namen Liquor Ferri

albuminati Drees in den Handel kommende und viel gebrauchte Präparat; die Vorschrift hierzu wird aber geheim gehalten.

R. Buwa veröffentlicht in der „Pharmac. Zeit. f. Russland“ eine Vorschrift, welche einen dem Drees'schen völlig gleichen Liquor liefern soll; sie lautet: Man löst 30 g trockenes Eieralbumin in der 4- bis 5fachen Menge Wasser und giebt zu dieser Lösung 6 g Liquor Ferri sesquichlorati, der mit circa 24 g Wasser verdünnt ist. Nachdem der anfänglich entstandene Niederschlag sich völlig wieder gelöst hat, fällt man das Eisenalbuminat mit einer gesättigten Lösung von 60 g Kochsalz, wäscht den Niederschlag gut aus und löst ihn in so viel eines Gemisches von einem Theil Aqua Cinnamomi vinosa und zwei Theilen Glycerin, dass das Ganze 270 g beträgt; man giebt nun tropfenweise Kalilauge hinzu, bis die Mischung ganz neutral ist und schliesslich noch 1 Tropfen Zimmtöl.

Ein guter Eisenalbuminatliquor muss, wie schon erwähnt, neutral sein oder schwach alkalisch reagiren und sich mit eiweisshaltigen (Milch) und alkalischen Flüssigkeiten unverändert mischen lassen; concentrirte Kochsalzlösung scheidet das Eisenalbuminat fast vollständig ab. Der Drees'sche Liquor enthält circa 0,5 Procent Eisenoxyd.

Zur Unterscheidung des Ricinusöles von anderen Oelen stellte Finkener eine Reihe von Versuchen an, die zwar zunächst auf Erlangung geeigneter Methoden zur zolltechnischen Unterscheidung des Ricinusöles von anderen fetten Oelen und namentlich von Gemischen dieser mit jenem gerichtet waren, die aber auch für den Apotheker Werth haben. Reines Ricinusöl giebt mit concentr. Schwefelsäure behandelt bekanntlich ein Product, das sich in der vierzigfachen Menge Wasser fast ganz klar auflöst, wogegen andere fette Oele, wie Sesam- und Olivenöl, bei analoger Behandlung stark milchige, fast emulsionsartige Lösungen liefern. Gemische aus 80 Proc. Ricinusöl und 20 Proc. Sesam- oder Olivenöl geben jedoch ein Reactionsproduct, das in Wasser nicht merklich weniger klar löslich ist, als das aus reinem Ricinusöl und es kann sonach die Fähigkeit des letzteren, mit Schwefelsäure in Wasser lösliche Sulfosäuren zu bilden, zur Unterscheidung desselben von seinen Gemischen mit anderen fetten Oelen nicht dienen. — Absoluter Alkohol ist ebenfalls nicht zu verwenden, weil fremde fette Oele wohl für sich in demselben schwer löslich, aber, mit Ausnahme von Rüböl, bei Gegenwart von Ricinusöl viel leichter löslich sind. Dagegen lässt sich ein wasserhaltiger Alkohol vom spec. Gewicht 0,829 bei 17,5° C., durch Mischen von 90 Vol. Alkohol mit 10 Vol. Wasser darstellbar, hierzu gut benutzen. Ricinusöl ist darin bei mittlerer Temperatur gleichfalls fast in jedem Verhältniss löslich, während die Löslichkeit der anderen fetten Oele in demselben nur sehr gering ist und auch durch Ricinusöl nicht besonders vermehrt wird. Nähere Versuche haben ergeben, dass Ricinusöl, welches mit nur 10 Proc. anderer fetter Oele, wie Oliven-, Sesam-, Lein-, Baumwollsamen- oder Rüböl versetzt ist, bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nach dem Schütteln mit dem 5fachen Volumen dieses Weingeistes stark getrübte Lösungen giebt, aus welchen sich nach längerer Zeit das ausgeschiedene Oel zu Boden setzt. Reines Ricinusöl bleibt unter diesen Umständen vollkommen klar. (*Durch Chemiker-Zeitung.*)

Desodoriren von Benzin. — Man schüttelt das Benzin mit einer alkalischen Bleilösung, welche durch Auflösen von Bleioxyd in Natronlauge darzustellen ist und destillirt es dann ab. — Dieses Verfahren erscheint, wie die „Pharm. Zeitung“ hierzu bemerkt, aus dem Grunde sehr zweckmässig, weil die riechenden Bestandtheile des Benzins doch wohl Schwefelderivate sind, welche in der beschriebenen Weise am besten unschädlich gemacht werden. Ein Analogon bietet in dieser Hinsicht die Reinigung des Schwefelkohlenstoffs.

Eine Reaction des Thymols beschreibt R. Störmer. Man löse etwas Thymol in der Wärme in mässig concentrirter Kalilauge auf und setze einige

Tropfen Chloroform zu. Es entsteht sogleich eine violette Färbung, die beim Schütteln in ein prachtvolles Violettroth übergeht. Und zwar wird die Färbung um so tiefer, je mehr Thymol zugegen ist. Die Reaction entsteht nur in der Wärme; 0,01 g Thymol kann leicht durch dieselbe erkannt werden. (*Pharm. Zeit.* **31**, *744.*) *G. H.*

Vom Auslande.

Die acidimetrische Bestimmung der selenigen Säure wird nach Blarez zweckmässig nur mit Barytlösung ausgeführt unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator. Man verwendet am besten einen Ueberschuss von Baryt und titrirt mit Säure zurück. Bei Anwendung von anderen Normalalkalien tritt schon lange vor der Sättigung ein theilweiser Umschlag der Farbe ein, so dass die Endreaction kaum zu erfassen ist. Nimmt man Cochenille oder Lackmus als Indicator, so erfolgt der Farbenwechsel schon, wenn auf 1 Mol. selenige Säure 1 Aeq. Basis zugesetzt ist. Auf Grund der Titration mit Baryt hat man gleichwohl die selenige Säure SeO^3H^2 als zweibasisch anzusprechen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. 14, p. 524.*)

Das Solanin wird als schmerzstillendes Mittel zur innerlichen Anwendung von Geneuil warm empfohlen, da es Nervencentren und Nervenstränge bis in ihre feinsten Endigungen narcotisire, angeblich ohne Gefahr in starker Dosis gegeben werden kann, keine cumulative Wirkung besitzt, keine Congestionen hervorruft, selbst nicht bei Greisen und Kindern, und deshalb sich an Stelle von Morphium stets empfehlen soll, wo es sich um Beseitigung von Aufregung und Schmerzzuständen handelt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. (et Bull. de thérap.) 1886, T. 14, p. 516.*)

Zur Bestimmung der Eiweisskörper in Cystenflüssigkeiten wird folgender systematischer Gang von Dumouthiers empfohlen. Man überlässt 500 g der durch Punction entnommenen Flüssigkeit bei etwa 20° zwei Tage hindurch der freiwilligen Gerinnung, wäscht das gesammelte Coagulum gut aus und trocknet es dann im Thermostat. So erhält man die vorhandene Fibrinmenge. In der vom Fibrincoagulum abgeronnenen Flüssigkeit wird nun durch Alkohol die Gesammtmenge der noch anwesenden echten Albuminkörper ausgeschieden, das Abgeschiedene durch Aether vom Fett befreit und gewogen. Die durch Abdampfen bei niederer Temperatur wieder auf ihr ursprüngliches Volum eingeengte Flüssigkeit lässt durch Sättigen mit Magnesiumsulfat nach Tagesfrist das Hydropisin ausfallen, welches nun gleichfalls für sich gesammelt und gewogen wird, und endlich bestimmt man in etwa 50 g der ursprünglichen Flüssigkeit das Paralbumin, nachdem man die anderen Albuminkörper in der bekannten Weise ausgeschieden und das ursprüngliche Volum wieder hergestellt hat, durch Zusatz des fünffachen Volums Eisessig und Auswaschen des nach 12 Stunden entstandenen Magma's mit Alkohol, worauf man trocknet und wägt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. 14, p. 511.*)

Ueber den Kreatiningehalt des Harns hat Grocco ausgedehnte Untersuchungen angestellt, welche zu manchen interessanten Feststellungen geführt haben. Hiernach müsste angenommen werden, dass mit Erhöhung der Muskelthätigkeit der Kreatiningehalt des Harns wächst. Selbst im Harn von Säuglingen, welche ausschliesslich mit Milch ernährt werden, findet sich das Kreatinin, wenn auch sehr spärlich, vor. Nur, wenn Fieber vorhanden, tritt es hier reichlicher auf, wie denn überhaupt Fieberprocesse eine Erhöhung der Kreatininausscheidung herbeiführen, wobei es allerdings nicht ausschliesslich auf Grad und Dauer des Fiebers, sondern vor allem auch auf die zu Grunde liegende Art der Erkrankung sehr ankommt. (*Annali di Chim. e di Farmacol., Ottobr. 1886, p. 211.*)

Die Wuthkrankheitbehandlung durch Impfung giebt Pasteur wieder Veranlassung zu verschiedenen diesbezüglichen Mittheilungen.

Zunächst wird von ihm festgestellt, dass von 1700 gebissenen Geimpften 10 gestorben sind, während von den nicht geimpften Gebissenen des abgelaufenen Jahres, obgleich deren Zahl in Frankreich jedenfalls seit Einführung der Pasteur'schen Impfungen eine sehr kleine ist, 17 an der Lyssa zu Grunde gingen.

Ermuthigt durch diese Erfolge, hat Pasteur die Impfperioden erheblich abgekürzt, indem er z. B. am ersten Tage von 5 zu 5 Stunden eine Impfung mit 12-, 10- und 8tägiger Impfsubstanz vornahm, am zweiten Tage zum 6-, 4- und 2tägigen Impfmark weiterschritt, um am dritten Tage mit eintägigem Stoff zu impfen. Ein ähnlicher Turnus wird noch zweimal durchgeführt, so dass am zehnten Tage die ganze Procedur beendigt und schon am dritten Tage von dem stärksten Virus eingeimpft ist. Die Resultate sind sehr befriedigend, denn seit zwei Monaten ist kein Todesfall mehr vorgekommen.

Pasteur hat endlich auch dem viel gemachten Einwurf begegnet, welcher es für unstatthaft erklärte, von den Ergebnissen und Wirkungen der an nicht gebissenen Hunden ausgeführten Impfungen auf deren Erfolg bei gebissenen Menschen schliessen zu wollen, indem er mittelst Trepanation das Wuthgift toller Hunde direct in die Nervensubstanz anderer Hunde einführte und nun erst die letzteren impfte. Beginnen die Impfungen spätestens 24 Stunden nach der Einführung des echten Wuthgiftes in das Gehirn, so ist auch hier ihr Erfolg ein vollständiger, wenn innerhalb eines Tages die ganze Serie des abgeschwächten Virus eingeimpft wird. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. 14, p. 497.*)

Die Mikroorganismen der Schwefelquellen sind von Olivier verfolgt worden. Stets konnte derselbe bacterienartige Lebewesen an den Mündungen der Schwefelquellen beobachten, welche auch bei ziemlich hoher Temperatur der letzteren in lebhafter Entwickelung und Vermehrung begriffen sind. An den kalten Schwefelwässern erscheinen die Mikroorganismen als fadenartige Gebilde, in den heissen als kugelförmige und, wie es scheint, eine Leptothrixart darstellend. Mikrococcen, wenigstens sind solche in dem Ansatz der Leitungen zwischen Quelle und Trinkhalle nachgewiesen worden. Hier wie dort scheint in den Bacillen eine gewisse Schwefelanhäufung stattzufinden. Ihre Nahrung finden diese Mikroorganismen in dem Schwefelwasser selbst, dessen Gehalt an organischen Verbindungen gleichfalls festgestellt worden ist. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. 14, p. 458.*)

Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Lehrbuch der angewandten Optik in der Chemie. Spektralanalyse. Mikroskopie. Polarisation. Praktische Anleitung zu wissenschaftlichen und technischen Untersuchungen mit Hülfe optischer Instrumente nebst theoretischer Erklärung der beobachteten Erscheinungen von Dr. C. Gänge in Jena. Mit Tabellen der Emissions- und Absorptionsspektra in Wellenlängen, zahlreichen Abbildungen im Text und 24 Spektraltafeln. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn. 1886.

Die bekannte Redensart von der angeblichen „Lücke", welche durch ein neu erschienenes Werk glücklich ausgefüllt sein soll, ist so abgedroschen und wird so oft mit Unrecht gebraucht, dass man von einer wahren Befriedigung ergriffen wird, wenn man dieselbe einmal nicht als unberechtigte Phrase, sondern als dem Kern der Sache entsprechenden Ausdruck verwenden kann. Und das ist hier der Fall! Es fehlt ja nicht an vorzüglichen Lehrbüchern der Physik, in denen alle bei optisch-chemischen Arbeiten auftretenden Erscheinungen hinsichtlich ihrer Ursachen erklärt werden, aber meistens sind diese Erläuterungen derart gehalten, dass sie an die mathematische Ausbildung der Rathsuchenden nicht geringe Anforderungen stellen,

streng mathematische Beweisführungen geben, deren Verständniss naturgemäss nur einem kleinen Theile der Chemiker und einem noch geringeren Bruchtheile der Pharmazeuten erschlossen sein dürfte, während im vorliegenden Werke von dieser streng wissenschaftlichen, mathematischen Beweisführung abgesehen und dieselbe durch eine verständliche Erklärung mittelst klarer Worte ersetzt wird. Zudem bringt Gänge's Lehrbuch in completter Zusammenstellung alles, was auf diesem Specialgebiete der „angewandten Optik in der Chemie“ irgend von Belang ist.

Das Werk zerfällt in einen allgemeinen und einen speciellen Theil, in deren ersterem Verf. zunächst das Licht im allgemeinen, seine Ausstrahlung, Absorption etc., ferner zusammengesetzte Lichtarten, Farben u. s. w. bespricht und sich sodann zu den Gesetzen der Optik wendet, welche auf ca. 170 Seiten abgehandelt werden. Auf den reichen Inhalt der einzelnen Kapitel dieser Abtheilung kann hier nicht näher eingegangen werden, wohl aber muss betont werden, dass die Abschnitte, welche vom Mikroskop, von der Spectralanalyse und den Spectralapparaten, sowie von der Polarisation und den Polarisationsapparaten handeln, wohl keinen Fachgenossen unbefriedigt lassen werden. Klare, leicht fassliche Sprache und liebevollste Behandlung des Gegenstandes vereinen sich in schönster Harmonie.

Der zweite oder specielle, stark 200 Seiten umfassende Theil des Werkes ist der praktischen Anwendung der optischen Gesetze zur Prüfung der Stoffe auf ihr Vorhandensein, auf ihre Reinheit und ihre Menge, also der qualitativen und quantitativen Analyse der Stoffe, sowie zur Erkennung der Struktur anorganischer und organischer Körper gewidmet. Bei den Grundstoffen folgt der Verfasser der in den chemischen Lehrbüchern üblichen Anordnung, während bei den organischen Stoffen eine Eintheilung nach chemischen Grundsätzen nicht beibehalten, sondern die Gruppenbildung nach dem ähnlichen optischen Verhalten vorgenommen wurde. Wir finden hier als Hauptgruppen: Im Pflanzen- und Thierkörper gebildete Farben; künstlich erzeugte Farbstoffe (mit einer sehr grossen Anzahl von Unterabtheilungen); Alkaloïde; ätherische Oele; Kohlenhydrate; Zucker; Gährungsprodukte der Kohlenhydrate; Wein; Blut. Ueberall ist die Untersuchungsmethode so genau und eingehend beschrieben, dass es jedem leicht werden muss, sich gut zu orientiren.

Den Schluss des Werkes bilden eine Anzahl Tabellen der Emissions- und Absorptionsspectra, ein ausführliches, alphabetisch geordnetes Namen- und ein eben solches Sachregister, sowie 24 Spectraltafeln, darunter zum Beispiel die Absorptionsspektra künstlicher Farbstoffe, die Spektra des reinen und des durch Beerenfrüchte gefärbten Rothweines, des normalen Blutes und die Veränderung der beiden normalen Spektra des Hämoglobins und des Hämatins durch Kohlenstoff u. s. w. u. s. w.

Dieses Lehrbuch der angewandten Optik, dessen Verfasser den Lesern des Archivs ohnehin durch manche werthvolle Arbeit in demselben längst bekannt ist und, wie vielleicht manchem Leser interessant erscheint, längere Jahre der Pharmacie angehört hat, darf unbedingt aufs wärmste empfohlen werden.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Gaea. Natur und Leben. Zeitschrift zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse. Zur Besprechung liegen vor die Hefte 9—12 und schliesst mit ihnen der 22. Jahrgang ab. Aus der Reihe der in denselben niedergelegten, den verschiedenen Wissenschaften angehörigen Original-Arbeiten und Auszügen erwähne zuerst eine von Dr. Petri in Bern eingesandte Abhandlung „Sibirien als Kolonie“. In derselben charakterisirt Verfasser zunächst die spanische, englische und russische Koloniewirthschaft im allgemeinen, die in ihrer Begründung, Ausführung und ihren Zielen wesentlich von einander verschieden, und lässt dann eine nähere Beschreibung des Landes, seiner Bevölkerung, seiner Rohproducte etc. folgen.

Dr. H. Klein schreibt über die Anwendung der Photographie in der Astronomie und die dadurch erhaltenen Ergebnisse; weiter folgt eine Schilderung des im Juni 1885 im Golf von Aden stattgehabten Wirbelsturmes und eine Erörterung der bei demselben beobachteten Erscheinungen. S. 553—63 finden wir einen höchst anziehenden Bericht über Leben und Arbeiten des berühmten Naturforschers Louis Agassiz. Im 10. Heft berichtet E. Ruhstrat über die Insel Formosa, Land und Leute auf derselben, Dr. H. Klein bespricht die Bildung der Meteorite, Fr. Ratzel die Bestimmung der Schneegrenze, im 11. Hft. F. W. Fischer die Hochgipfelfahrten und ihre Gefahren. Prof. Schwalbe die Eishöhlen und Eislöcher, deren geographische Verbreitung und Bildung. Das letzte Heft beginnt mit den Sitzungsberichten der letzten Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Berlin. Es bringt ferner einen Auszug aus einem in der schottischen geographischen Gesellschaft gehaltenen Vortrage über die geographische Entwickelung von Europa und eine Abhandlung von Dr. Thomassen über das Wesen des Traumes. Der Zeitschrift für Elektrotechnik entnommen ist eine dergl. von Dr. O. Tumlicz über das Blitzableitersystem des H. Melsens, und der 30. Nr. des Naturforschers eine über Störungen und Verwerfungen im Gebirge.

Die Gaea hat es verstanden, sich in der langen Reihe von Jahren die Gunst der naturwissenschaftlich gebildeten Kreise zu erhalten, die Redaction und die Verlagsbuchhandlung werden sicher bemüht sein, auch für die Folge den gestellten Anforderungen gerecht zu werden und ihren alten Ruf zu bewahren. *Bertram.*

Revue der Fortschritte der Naturwissenschaften. Herausgegeben unter Mitwirkung hervorragender Fachgelehrten von der Redaction der „Gaea", Dr. Herm. Klein. Leipzig. Verlag von Ed. Heinr. Meyer.

Ausgegeben sind Nr. 4, 5, 6, und ist damit der 14. Band (neue Folge 6. Bd.) beendet. Nr. 4 betrifft die auf dem physikalischen Gebiete – Mechanik, Akustik, Optik, Wärme etc. erfolgten —, Nr. 5 und 6 die dem Bereiche der anorganischen und organischen Chemie angehörigen neueren Beobachtungen und Entdeckungen. In der bekannten Reihenfolge wird im Auszuge darüber berichtet und in Anmerkungen auf die verschiedenen Zeitschriften hingewiesen, denen die Auszüge entnommen sind. Auf S. 775—845 werden Mittheilungen aus den Vorträgen gebracht, die auf den letzten Versammlungen der deutschen und ausländischen anthropologischen Gesellschaft, das urgeschichtliche Gebiet betreffend, gehalten, den Schluss bildet ein Inhaltsverzeichniss des Bandes. *Bertram.*

Revista Pharmaceutica de Rio de Janeiro. 1886. Unter diesem Titel ist im August v. J. die erste Nummer einer neuen pharmaceutischen Monatsschrift erschienen, welche unter der Redaction von Havier und Peckolt vom pharmaceutischen Institut von Rio de Janeiro in Brasilien herausgegeben, sich die Vertretung der wissenschaftlichen, moralischen und gewerblichen Interessen der Pharmacie zur Aufgabe setzt. Da Brasilien noch nicht, wie so viele andere Länder, an einer Ueberproduction pharmaceutischer Fachblätter leidet, so dürfte dem neuen Blatte ein dauernder Leserkreis gesichert sein. Die vorliegende erste Nummer enthält neben einer Entwickelung des Redactionsprogrammes eine Besprechung der gesetzlichen Grundlagen der Ausübung der Pharmacie in Brasilien, den Beginn einer pharmacognostischen Studie der brasilianischen Flora, Jaborandi umfassend, von Peckolt, ein aus dem Journal de Pharmacie et de Chimie entnommenes Referat über den internationalen pharmaceutischen Congress in Brüssel, ferner Uebertragungen von Mittheilungen der pharmaceutischen und chemischen Journale unseres Continents über Gegenstände von pharmaceutischem Interesse, endlich noch ein „Formulario" mit Vorschriften für verschiedene galenische Mittel und Handverkaufsartikel. Der Annoncentheil beschränkt sich auf den Umschlag.

Heidelberg. *Vulpius.*

Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Professor Dr. W. Förster u. s. w. — Erste Abtheilung, 45. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Botanik. Siebzehnte Lieferung. — Breslau, Eduard Trewendt, 1885. 128 S. in gr. 8°.

Vorliegende neue Lieferung des „Handbuchs der Botanik" bringt eine äusserst interessante Abhandlung des Professors Dr. Oscar Drude über die „systematische und geographische Anordnung der Phanerogamen", geschmückt mit vortrefflichen Zeichnungen des Verf. und einer Karte „Areale von Cytisus". Es würde den Rahmen unseres Referates weit überschreiten, wollten wir näher auf den Inhalt dieser an manchen neuen Gesichtspunkten reichen Arbeit eingehen, welche in vorliegender Lieferung bis zu den Charakteren der Angio- und Gymnospermen reicht. Beschränken wir uns darauf, hervorzuheben, dass es nicht in Verf.'s Absicht lag, hier eine ausführliche Systematik der Blüthenpflanzen zu geben, in welcher ihre Klassen und Ordnungen in jener gleichmässigen Weise charakterisirt würden, wie es mehr oder weniger glücklich die verschiedenen systematischen Lehrbücher thun. Soll das hier behandelte Material mit älteren Werken verglichen werden, so würde der geographische Theil dieser Abhandlung, wie Verf. in der Einleitung betont, am ehesten einem gedrängten Auszuge von A. De Candolle's berühmter „Géographie botanique raisonnée" (1856) in neuer Form entsprechen sollen, nicht wirklichen Auszügen aus Grisebach's „Vegetation der Erde", oder Engler's „Entwicklungsgeschichte der Pflanzenwelt" oder des Verf.'s eigenen Studie über die „Florenreiche", obgleich die beiden letztgenannten Abhandlungen die Hauptmasse des hier auszuwählenden Stoffes enthalten. — So sei die Lectüre dieser inhaltsreichen Schrift allen Freunden wissenschaftlicher Botanik auf's Wärmste empfohlen! —

Erste Abtheilung, 46. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Zoologie, Anthropologie und Ethnologie. Siebzehnte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1886. 128 S. in gr. 8°. — Inhalt: Artikel „Kalunda" (Schluss) — „Knochen". — Aus der reichen Fülle des hier behandelten Materials seien beispielsweise hervorgehoben die grösseren Artikel: „Keimblätter", „Kelten", „Kiemen", „Kleidung", „Klima", u. s. w. — Erste Abtheilung, 47. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Zoologie, Anthropologie und Ethnologie. Achtzehnte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1886. 128 S. in gr. 8°. — Inhalt: Artikel „Knochen" (Schluss) bis „Landrace". — Mit vorliegender Lieferung ist der IV. Band dieser Disciplin zum Abschluss gebracht. Um auch aus diesem Hefte einige Artikel von weitgehendem Intesse unsern Lesern anzuzeigen, nennen wir beispielsweise die folgenden: „Körperkraft", „Kohlehydrate", „Kohlensäure", „Kosaken", „Kraft und Stoff", „Kreislauf der Säfte", „Kreislauforgane", „Kreolen", „Lähmung", „Landblutegel", u. s. w. Wir können es uns nicht versagen, als Probe der Darstellung den Schluss des Prof. Dr. Jäger'schen Artikels „Kraft und Stoff" zu reproduciren. .... „Zum Schluss noch einmal: Leben ist Bewegung und zwar Molekularbewegung. Der Schwerpunkt der Lehre vom Leben liegt also auf dem Gebiet der Bewegungslehre, d. h. der Physik, speciell der Molecularphysik. Die Chemie als die Lehre vom Stoff ist für sich allein auf dem Gebiet der Lebenslehre machtlos. Das ist nicht bloss eine theoretische Behauptung, sondern ist in der ausgiebigsten Weise praktisch erprobt. Bekanntlich ist es Liebig gelungen, auf dem Gebiet der Pflanzenphysiologie die Chemie nicht bloss theoretisch einseitig zur Geltung zu bringen, sondern auch praktisch: die praktischen Landwirthe haben Millionen über Millionen den Experimenten nach Liebig's agrikulturchemischen Recepten geopfert und was ist das Resultat? — In einer Arbeit des Herrn Dr. R. Braungart, ebenfalls Professor der Landwirthschaft und zwar in Weihenstephan: „Die Landbaustatik, namentlich der Werth von Brache und Fruchtwechsel", abgedruckt in den „Landwirthschaftlichen Jahrbüchern" von Dr. H. Thiel 1883, findet sich

auf pag. 864 folgender Passus: „„Wenn wir zur Darstellung dieser wichtigen Beziehungen freilich bloss auf die Agrikulturchemie angewiesen wären, so hätte es wohl noch lange dauern können, bis wir auch nur von diesem Irrthum frei geworden wären. Denn es unterliegt keinem Zweifel, dass wir in der Technik des Ackerbaues und der Düngerwirthschaft nichts von der Agrikulturchemie erhalten haben und auch nichts erhalten können.““ — Dieses Urtheil unterschreibe ich auch für das Gebiet des Thier- und Menschenlebens: die Zoochemie hat der Technik der Ernährung und Heilung von Mensch und Vieh nichts geboten und wird ihr auch nichts bieten können.“ —

Dass auch in dieser wie in der vorhergehenden Lieferung eine reiche Fülle von ethnologischem Material in vorzüglicher Darstellung dem Leser geboten ist, bedarf nicht einer besonderen Betonung. Jede Lieferung bringt eine so vorzügliche Auswahl des Interessanten und Wissenwerthen, dass wir immer von Neuem das höchste Lob spenden diesem wahrhaft monumentalen Werke, welchem wir eine glückliche Vollendung und die weiteste Verbreitung wünschen. —

Zweite Abtheilung, 34. und 36. Lieferung, enthalten: Handwörterbuch der Chemie. Sechszehnte und siebzehnte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1886. Je 158 S. in gr. 8°. —

In diesen beiden neuen Lieferungen sind folgende Artikel behandelt: „Essigsäure“ (Schluss), „Exsiccator“, „Fäulniss“, „Organische Farbstoffe“, „Fermente“, „Fette“, „Fettkörper“, „Fettsäuren“, „Flamme“, „Fleisch“, „Fluor“, „Fluoranthen“, „Fluoren“, „Furfurangruppe“. — Wiederum liegt uns hier eine Fülle von interessantem Material vor, unter welchem sich so Manches findet, wie z. B. im Artikel „Fermente“, das auch für die Pharmacie von Wichtigkeit ist. Besonderes Interesse dürfte die 88 Seiten umfassende Arbeit über „Organische Farbstoffe“ erregen, aus der Feder des Dr. R. Nietzki in Basel. Verf. behandelt zunächst die natürlich vorkommenden Farbstoffe und geht dann zu den künstlich dargestellten über, welch' letztere er, nach ihrer chemischen Constitution, namentlich in Bezug auf ihre farbgebende Gruppe, in folgende neun Klassen gruppirt: 1) Nitrokörper. 2) Azofarbstoffe. 3) Triphenylmethanfarbstoffe. 4) Indamine und Indophenole. 5) Safranine und verwandte Körper. 6) Anilinschwarz. 7) Induline und Nigrosine. 8) Chinolin- und Acridinfarbstoffe. 9) Anthrachinonfarbstoffe. — Wir würden jedoch ungerecht sein, wollten wir solche grössere Abhandlungen, wie die eben erwähnte, der besonderen Aufmerksamkeit unserer Leser empfehlen; auch die kleinen Arbeiten, von nur weniger Seiten Zahl, zeichnen sich durch mustergültige Darstellung aus. Dies beweist z. B. die Abhandlung über „Fluor“ von Dr. Heumann in Zürich. —

Zweite Abtheilung, 35. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Mineralogie, Geologie und Paläontologie. Zwölfte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1886. 128 S. in gr. 8°. — Inhalt: „Trias-System“ von Dr. Fr. Rolle (Schluss). Von demselben Verf.: „Vögel“, „Wanderungen der Pflanzen und Thiere im Verlaufe der geologischen Epochen“, „Weichthiere (Mollusken), „Würmer“. — Von Prof. Dr. Kenngott: „Veränderungen der Minerale“, „Wachsthum der Krystalle“, „Zeichnen der Krystallgestalten“, „Zeolithe“ (Anfang). — Ein Blick auf dieses Inhaltsverzeichniss lässt uns die Reichhaltigkeit des hier Gebotenen sofort erkennen. — Die wenigen noch restirenden Abhandlungen aus dem Gebiete der Geologie, welche durch den plötzlichen Tod des hochverdienten Mitarbeiters, Prof. Dr. von Lasaulx, eine Unterbrechung erleiden mussten („Vulkane“, „Wasser“, „Zeitrechnung, geologische“), werden von Herrn Prof. Dr. Hörnes in Graz fortgeführt werden, so dass das Handwörterbuch noch im Laufe dieses Jahres vollständig vorliegen wird. — *A. Geheeb.*

Aus pharmaceutischer Vorzeit in Bild und Wort. Von Hermann Peters, Nürnberg. Berlin, Verlag von J. Springer, 1886. Preis 5 Mark.

Ref. beschränkt sich, da sich die Besprechung des vorliegenden Buches leider etwas verspätet hat,[1] darauf, in die allerseits kundgegebene Freude über das schöne originelle Werk aufrichtig einzustimmen und jedem Collegen, der noch nicht im Besitz desselben sein sollte, die Anschaffung bestens anzuempfehlen. Es ist dieses Buch, wie kaum ein zweites, geeignet, dem Pharmaceuten das grösste Interesse für seinen Stand einzuflössen.

Bemerkt mag nur noch werden, dass das Werk 224 Seiten umfasst, 83 Holzschnitte und 1 Lichtdrucktafel enthält und dass die gesammte Ausstattung eine ganz vortreffliche ist.

Dresden. *G. Hofmann.*

Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der **Chemie der Nahrungs- und Genussmittel**, der Gebrauchsgegenstände, sowie der hierher gehörenden Industriezweige. Herausgegeben von Dr. A. Hilger-Erlangen, Dr. R. Kayser-Nürnberg, Dr. J. König-Münster und Dr. E. Sell-Berlin. Erster Jahrgang. Erstes und zweites Heft. Preis 5 Mark. Berlin, Verlag von J. Springer, 1886.

Diese neue Zeitschrift ist dem Bedürfnisse nach einem referirenden Organe auf dem Gebiete der Lebensmittel, Gebrauchsgegenstände und der hierhergehörenden zahlreichen Industriezweige entsprungen und soll über die Fortschritte auf diesem Gebiete rasch und in entsprechender Ausdehnung orientiren. In diese Referate sollen eingeschlossen werden: Milch, Butter, Käse, Milchpräparate, Wein, Bier, Branntwein, Gährung, Conserven, Conservirungsmittel, Gewürze, Thee, Kaffee und Kaffeesurrogate, Cacao und Cacaofabrikate, Mehl, Mehlfabrikate, Zucker, Honig, Conditorwaaren, Fruchtsäfte, Künstliche Mineralwässer, Fleisch, Fleischwaaren, feste und flüssige Fette, Spielwaaren, gefärbte Gegenstände aus Holz, Pappe, Metall, Kautschouk, Papier, Buntpapiere, Textilfabrikate, Beizen, Leder, Haus- und Küchengeräthe, Umhüllungsmaterialien, Oblaten, Petroleum, Cosmetica, Geheimmittel, Zündmaterialien, Wasser, Wasserversorgung, Desinfectionsmaterialien.

Ausserdem werden die Gesetzentwürfe, Gesetze, Verordnungen, Ausführungsbestimmungen in Deutschland und dem Auslande mit Bezugnahme auf das Gesammtgebiet dieser Referate Erwähnung finden, nicht minder die diesbezüglichen Entscheidungen des Reichsgerichtes und der obersten Landgerichte.

Da den Herausgebern noch eine Anzahl der namhaftesten Chemiker als Mitarbeiter zur Seite stehen, so lässt sich mit Bestimmtheit erwarten, dass die neue Vierteljahrsschrift allen Wünschen der Interessenten vollkommen Genüge leisten wird. Das vorliegende Doppelheft hat einen vielseitigen Inhalt, es bringt mehr oder minder lange Artikel über Fleisch, Fleischpeptone (von Proskauer), Milch (von Sendtner), Gewürze (von Röttger), Mehl und Brot (von Will), Wein (von Raumer und Hilger), Bier (von Aubry), Gebrauchsgegenstände (von Kayser) u. s. w.

Die Ausstattung der Zeitschrift Seitens des Verlegers ist sehr gut.

Dresden. *G. Hofmann.*

Illustrirtes Lexikon der Verfälschungen und Verunreinigungen der Nahrungs- und Genussmittel, der Kolonialwaaren und Manufakte, der Droguen, Chemikalien und Farbwaaren, gewerblichen und landwirthschaftlichen Producte, Documente und Werthzeichen. Mit Berücksichtigung des

1) So spät eingesendet. Red.

Gesetzes vom 14. Mai 1879, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, sowie aller Verordnungen und Vereinbarungen. Unter Mitwirkung von Fachgelehrten und Sachverständigen herausgegeben von Dr. Otto Dammer. 6. Lieferung (Schluss). Leipzig. J. J. Weber. 1886. Preis 5 Mark pro Lieferung.

Die vorliegende sechste Lieferung, die zugleich den Schluss des schönen Werkes bildet, bringt noch eine stattliche Reihe sehr geschickt und mit grosser Sachkenntniss bearbeiteter Artikel. Besonders hervorgehoben zu werden verdienen: Silber und Silberwaaren, Spinnfasern (mit sehr vielen Abbildungen), Spiritus, Stärke, Tabak (mit Abbildungen der besten Marken „inländischer" Tabake, wie Sauerkirschblätter, Runkelrübenblätter, Huflattich und Kartoffelkraut), Thee (mit Abbildungen der zur Verfälschung des chinesischen Thees dienenden Blätter des Weidenröschens und des Steinsamens, der Weide, Esche, Schlehe, Erdbeere, Rose u. s. w.), Theerfarbstoffe, Wasser, Wein, Wurst, Zement, Zucker, Zündwaaren.

In den früheren Besprechungen der einzelnen Lieferungen ist immer mit Vergnügen auf die Vorzüge des Werkes hingewiesen worden. Es ist zuverlässig, gründlich, erschöpfend; mit diesen Eigenschaften wird es Allen, welche sich mit der Untersuchung von Waaren beschäftigen, ein sicherer Führer, insbesondere aber werthvoll sein für Diejenigen, die abgelegen von den wissenschaftlichen Centren eines guten Nachschlage-Werkes bedürfen. Die Illustrationen, wie die ganze Ausstattung des Lexikons sind vorzüglich und wenn man bedenkt, dass dasselbe 1028 eng gedruckte Doppelseiten umfasst, wird man auch den Preis angemessen finden. Schliesslich möge noch des flotten, rasch aufeinander gefolgten Erscheinens der einzelnen Lieferungen rühmend gedacht sein.

Dresden. *G. Hofmann.*

Handbuch der Medicinal-Gesetzgebung des Deutschen Reichs und seiner Einzelstaaten. Mit Commentar. Für Medicinal-Beamte, Aerzte und Apotheker. Herausgegeben von Sanitätsrath Dr. Wiener, Königl. Kreis-Physikus in Graudenz. Zwei Bände. II. Band. 2. Theil. Die Medicinal-Gesetzgebung der Königreiche Bayern und Sachsen. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke. 1886.

Die früher erschienenen und zuletzt im Archiv Band 223, Seite 124 besprochenen Abtheilungen des Wiener'schen Handbuches behandelten die Medicinal-Gesetzgebung des Deutschen Reichs und Preussens, die vorliegende umfasst Bayern und Sachsen; mit dem dritten Theil des zweiten Bandes, dessen Fertigstellung binnen kürzester Zeit erfolgen und dem auch ein chronologisches Register für sämmtliche bearbeitete Staaten beigegeben werden soll, wird das Werk vollendet sein. Dasselbe erscheint zwar als in erster Linie für Medicinal-Beamte bestimmt, da es aber auch in reichlich genügender Vollständigkeit, dabei übersichtlich und instructiv geordnet, die das Apothekenwesen betreffende Gesetzgebung umfasst, so wird es sich für den Apotheker nicht minder brauchbar erweisen.

Dresden. *G. Hofmann.*

Die Errichtung öffentlicher Schlachthäuser. Mit Anhang: Die Schlachthaus-Gesetze, sowie Schlachthaus-Verordnungen und Situationspläne. Von Hermann Falk, Inspector des städtischen Schlachthauses und Thierarzt am Herzoglich Anhaltischen Central-Impf-Institut zu Bernburg. Osterwieck a/Harz, Zickfeldt's Verlagshandlung, 1886.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Anzeigen.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. Januar.[2]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 2. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 2.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

Ausgegeben den 31. Januar.

C. Bücherschau.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaction (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mittheilungen an die Archiv-Verwaltung (Med.-Ass. Pusch in Dessau) einzusenden.

Im Selbstverlage des Vereins. — In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.

Anzeigen.

#ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 2. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Untersuchungen aus dem pharmaceutisch-toxicologischen Laboratorium der Universität zu Groningen.

IIa. Ueber die volumetrische Bestimmung des Säuregehalts der Alkaloïdsalze, mit Lackmus als Indicator.

Von Prof. P. C. Plugge.

Das besondere Verhältniss der schwachen Opiumbasen: Narcotin, Papaverin und Narceïn, worauf ich in meiner vorigen Mittheilung die Aufmerksamkeit gelenkt habe, zumal das indifferente Verhältniss jener Basen gegenüber Lackmus und dem Factum, dass sie aus ihren Salzen durch die Alkalisalze mit organischen Säuren abgetrennt werden unter gleichzeitigem Freiwerden einer äquivalenten Quantität organischer Säure, liess mich vermuthen, dass man den Säuregehalt — und dadurch indirect auch den Alkaloïdgehalt — volumetrisch in den Salzen jener Basen bestimmen könnte.

Die Formel:

$$C^{22}H^{23}NO^{7}, HCl + CH^{3}COONa = NaCl + C^{22}H^{23}NO^{7} + CH^{3}COOH$$

zeigt, dass ein Molecül freier Säure auch ein Molecül oder 413 Gewichtstheile Narcotin nachweist.

Bei einigen vorläufigen Versuchen vermischte ich die Lösung einer abgewogenen Quantiät Narcotinhydrochlorid mit einem Ueberschuss reinen, neutral reagirenden Natriumoxalats und bestimmte dann in der trüben, sauer reagirenden Flüssigkeit mit titrirter Natronlauge das Quantum freier Säure.

Durch diese Experimente erzielte ich genügende Resultate, doch weil ich vermuthete, dass diese schwachen Alkaloïde, welche in freiem Zustande das Lackmus nicht färben, auch keinen neutralisirenden Einfluss übten auf die anorganische Säure in ihren Salzen und man deshalb auch direct in den Lösungen dieser Salze den

Säuregehalt volumetrisch bestimmen könnte, wie wenn gleichsam keine Alkaloïde anwesend wären, setzte ich meine Untersuchung in dieser Richtung fort. Bei einer ersten Reihe von Untersuchungen wurde in einer bestimmten Quantität titrirter Säure eine grössere oder geringere Quantität der Alkaloïde gelöst und dann durch volumetrische Bestimmung des Säuregehalts dieser Lösungen der Einfluss bestimmt, der durch das Alkaloïd ausgeübt wurde.

Bei einer zweiten Reihe von Untersuchungen wurde hingegen eine bestimmte Quantität des Alkaloïdsalzes — mit bekanntem Procentgehalt Säure — in Wasser gelöst und dann durch Titriren mit Natronlauge und Lackmus der Säuregehalt bestimmt.

Als Titrirflüssigkeiten gebrauchte ich $^1/_{100}$- und $^1/_{10}$-Normal-Natron, wie die darauf festgestellten verdünnten Säuren: HCl und H^2SO^4. Als Indicator wurde eine sehr empfindliche, violett gefärbte Lackmuslösung gebraucht.

Die Resultate zeigen sich aus den folgenden Experimenten: siehe pag. 47.

Aus diesen Versuchen erhellt, dass in der That die von uns als schwache Opiumbasen bezeichneten Alkaloïde keinen Einfluss haben auf die Säure, womit sie verbunden sind, und dass diese volumetrisch in der Salzlösung bestimmt werden kann, wie wenn gleichsam kein Alkaloïd anwesend wäre.

Dass weiter in den Salzen der starken Opiumbasen und den übrigen Alkaloïden überhaupt die Säure auf diese Weise nicht bestimmt werden kann, erhellt ebenfalls aus den sub c. erwähnten Versuchen. Wurde doch in all jenen Fällen genau so viel Natronlauge zur Neutralisirung erfordert, als überschüssige Säure vorhanden war, welche nicht durch das hinzugefügte Alkaloïd gebunden war.

Dieses ergiebt sich bei der Berechnung der Versuche 9—13. Das moleculare Gewicht der Basen in Milligrammen ist = 10 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure = 9,65 ccm NaOH-Lauge.

Morphin: $C^{17}H^{19}NO^3 + H^2O = 303$.

250 mg = 7,96 NaOH-Lauge. Es blieb also bei dem Experiment 9) eine Quantität Säure ungebunden, die mit 1,69 ccm NaOH-Lauge stimmte. Der Versuch erforderte 1,7 ccm.

Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3 + H^2O = 317$.

299 mg = 9,23 NaOH-Lauge. Die Berechnung erfordert also 0,42 ccm, gebraucht 0,6 ccm. Der geringe Unterschied zwischen den berechneten und gefundenen Ziffern kann eine Folge sein von

a. Versuche mit $^{1}/_{100}$-Normal-Lösungen.

Nr. 1) 40 ccm verdünnt. HCl . . . . werden neutralisirt von 41,7 ccm NaOH-Lösung,
- 2) 40 - - - nach Sättigung mit Narcotin - - - 41,5 - - -
- 3) 40 - - - - - - Papaverin - - - 42,2 - - -
- 4) 40 - - - - - - Narceïn - - - 42,0 - - -

b. Versuche mit $^{1}/_{10}$-Normal-Lösungen.

- 5) 10 ccm verdünnt. H^2SO^4 . . . . werden neutralisirt von 9,65 ccm NaOH-Lösung,
- 6) 10 - - - nach Auflösung von 268 mg Narcotin - - - 9,65 - - -
- 7) 10 - - - - - - 300 - Papaverin - - - 9,7 - - -
- 8) 10 - - - - - - 300 - Narceïn - - - 9,7 - - -

c. Versuche mit anderen Alkaloïden und $^{1}/_{10}$-Normal-Lösungen.

- 9) 10 ccm verdünnt. H^2SO^4 . . . . werden neutralisirt von 9,65 ccm NaOH-Lösung,
- 10) 10 - - - nach Auflösung von 250 mg Morphin - - - 1,7 - - -
- 11) 10 - - - - - - 299 - Codeïn - - - 0,6 - - -
- 12) 15 - - - - - - 308 - Cinchonin - - - 4,6 - - -
- 13) 15 - - - - - - 300 - Chinin - - - 6,0 - - -
- 14) 10 - - - - - - 200 - Strychnin - - - 3,9 - - -

einem geringen Unterschied im Krystallwassergehalt des gebrauchten Codeïns.

Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^{2}O = 294$.

308 mg = 10,11 ccm NaOH-Lauge. Die Berechnung erfordert also noch 4,36 ccm NaOH-Lauge, gebraucht wurden: 4,6 ccm.

Chinin: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2} + H^{2}O = 342$.

300 mg = 8,15 ccm NaOH. Die Berechnung fordert für den Versuch 12) 6,3 ccm NaOH-Lauge, gebraucht wurden: 6 ccm.

Strychnin: $C^{21}H^{22}N^{2}O^{2} = 334$.

200 mg = 5,77 ccm NaOH. Die noch freie Säure bei dem Versuch 13) fordert 3,88 ccm NaOH-Lauge, gebraucht: 3,9 ccm.

Bei der zweiten Reihe von Versuchen wurde eine bestimmte Quantität Salze — mit bekanntem Säuregehalt — in Wasser gelöst, die Lösung mit Lackmus gefärbt und die geforderte Quantität Natronlauge beigetröpfelt. Aus der gebrauchten Quantität NaOH-Lauge (9,65 ccm = 0,0365 g HCl) wurde dann die Quantität Säure berechnet. Inwiefern die aus der bekannten Zusammensetzung berechnete mit der durch Titrirung gefundenen Quantität Säure stimmt, erhellt aus den folgenden Versuchen:

1) Narcotinhydrochlorid mit 7,718 Proc. HCl.

Abgewogen 400 mg dieses Salzes, enthaltend also 30,87 mg HCl.

Die Lösung in ungefähr 30 ccm Wasser erforderte 8,4 ccm NaOH-Lauge = 30,66 mg HCl.

2) Papaverinhydrochlorid mit 9,809 Proc. HCl.

Gelöst in ungefähr 30 ccm Wasser 400 mg dieses Salzes mit 39,24 mg HCl.

Für die Neutralisirung gebraucht 10,4 ccm NaOH-Lauge = 39,34 mg HCl.

3) Narceïnhydrochlorid mit 6,9076 Proc. HCl.

Gelöst in ungefähr 50 ccm heissen Wassers 368 mg Salz mit 25,32 mg HCl. Noch heiss titrirt werden gebraucht 6,8 ccm NaOH-Lauge = 25,72 mg HCl.

Von den übrigen Alkaloïden erwähne ich hier noch den folgenden Versuch:

4) Strychninnitrat mit 15,87 Proc. HNO^{3}.

Gelöst in 40 ccm Wasser 326 mg Salz, enthaltend 51,73 mg HNO^{3}. Indem dieses Quantum Säure ungefähr 8 ccm von der

Natronlauge neutralisiren kann, wurde bei dem Experiment schon durch den ersten Tropfen starke Blaufärbung verursacht.

Aus all den vorhergehenden Versuchen erhellt also deutlich, dass man, mit Lackmus als Indicator, die Säure in den Narcotin-, Papaverin- und Narceïnsalzen genau volumetrisch bestimmen kann und dass auch in dieser Hinsicht diese schwachen Basen sich von den starken Opiumbasen sowie von den übrigen Alkaloïden unterscheiden.

Groningen, am 7. October 1886.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Säuregehalts der Alkaloïdsalze, mit Phenolphtaleïn als Indicator.

Von Prof. P. C. Plugge.

Bei den vorhergehenden Untersuchungen habe ich nachdrücklich darauf hingewiesen, dass die schwachen Opiumbasen sich von (fast) allen andern Alkaloïden dadurch unterscheiden, dass sie keinen Einfluss auf Lackmus üben und dass man also mit Gebrauch dieses Farbstoffes die Säure in den Salzen der ersterwähnten Basen volumetrisch bestimmen kann.

Man kann aber bei diesen Bestimmungen, wie die hierunter zu erwähnenden Untersuchungen darthun werden — auch das Phenolphtaleïn als Indicator benutzen, doch in dem Falle fällt der Unterschied zwischen den schwachen Opiumbasen und den übrigen Alkaloïden weg, weil auch letzterwähnte, mit einzelnen Ausnahmen, keinen oder doch nur einen bestimmten Einfluss auf den Indicator ausüben.

Auf das eigenthümliche Verhältniss von Alkoloïden und ihren Salzen gegenüber Phenolphtaleïn ist schon vor einiger Zeit die Aufmerksamkeit gerichtet worden, ohne dass dieses diejenigen Anwendungen veranlasst hat, welches dieses Verhältniss in der That ermöglicht.

Was wir in der Litteratur über diesen Punkt haben nachforschen können, betrifft eine kurze Bemerkung, die Flückiger bei seiner

Untersuchung über Phenolphtaleïn[1] gemacht hat, so wie auch eine ausführliche Mittheilung von Léger[2].

Flückiger erwähnt, „dass die Alkaloïde, wenigstens die festen, weder in wässeriger, noch in weingeistiger Auflösung das Phenolphtaleïn zu röthen vermögen.“ Auch wies er nach, dass die Salze einer Anzahl Alkaloïde — eben so wie die Ammoniaksalze — das Vermögen besitzen, die rothgemachte Phenolphtaleïn-Lösung zu entfärben.

Auch Léger, der im Laboratorium von Jungfleisch (Paris) eine Anzahl Versuche anstellte, giebt an, dass die Alkaloïde, mit Ausnahme des Cicutins (Coniin) und Codeïns keine Färbung der Phenophtaleïn-Lösung verursachen und dass man diese negative Eigenschaft gebrauchen kann, um in den Alkaloïdsalzen die Säure volumetrisch zu bestimmen. Seine Folgerung lautet: „Il est possible de doser volumétriquement un acide combiné à certains alcaloides aussi facilement et aussi exactement que s'il s'agissait d'un acide libre.“

Um nachzugehen, ob die Angaben von Flückiger und von Léger in Bezug auf das Verhältniss der Alkaloïde gegenüber dem Phenolphtaleïn in jeder Hinsicht richtig seien, habe ich einige hierunter zu erwähnende Versuche angestellt, wobei die folgenden reinen Alkaloïde benutzt wurden: Narcotin, Papaverin, Narceïn, Morphin, Codeïn, Thebaïn, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, Brucin und Strychnin.

1. Versuch. Die trocknen Alkaloïde werden mit einer wässerigen Lösung (10 ccm Wasser mit 10—12 Tropfen alkoholischer Phenolphtaleïn-Lösung) von Phenolphtaleïn übergossen.

Anfangs blieb bei allen Alkaloïden die Flüssigkeit ungefärbt, doch nach wenigen Minuten zeigte die Flüssigkeit über dem Codeïn eine deutliche, die über dem Brucin und Morphin eine sehr schwache, doch noch gut wahrnehmbare Rothfärbung. Flückiger's Behauptung, dass die festen Alkaloïde in wässeriger Auflösung sich nicht färben, scheint also nicht streng durchführbar zu sein. Wenn wir in Betracht ziehen, dass die drei letztgenannten

1) Flückiger, Bemerkungen über das Phenolphtaleïn. Arch. d. Pharm. 1884, p. 611.

2) Léger, Nouvelle application de la phenol-phtaleine à l'analyse volumétrique. Journal de Pharm. et de Chim. IX. 1885, p. 425.

Alkaloïde gerade diejenigen sind, welche von allen genannten am leichtesten im Wasser sich lösen[1] und weiter, dass bei den am leichtesten sich lösenden von diesen drei, beim Codeïn, die rothe Farbe am stärksten, beim Morphin, der geringeren Löslichkeit gemäss, diese Farbe am schwächsten eintrat, so wird es auch sehr wahrscheinlich, dass das vollständige Unterbleiben dieser Rothfärbung bei allen andern Alkaloïden eine Folge ist der sehr geringen Löslichkeit jener Basen im Wasser. Diese grössere Löslichkeit im Wasser ist denn auch wohl, wo nicht ganz, denn doch grossentheils, der Grund, weshalb die flüssigen Alkaloïde Coniin (Lösbarkeit im Wasser 1 : 90) und Nicotin (im Wasser in jedem Verhältniss löslich) die wässerige Phenolphtaleïnlösung so stark roth färben.

2. Versuch. Von all den genannten Alkaloïden wurden concentrirte Lösungen in 95procentigem Alkohol gemacht, der vorher einige Zeit auf Kalk gestanden hatte und danach abdestillirt worden war. Mit diesen alkoholischen Lösungen wurden folgende Versuche gemacht.

a) Vermischung von einem Theil der alkoholischen Lösungen mit sehr empfindlicher Lackmustinctur. Die Lösung von all den Alkaloïden wurde mehr oder weniger stark gefärbt, mit Ausnahme aber von den Lösungen der schwachen Opiumbasen: Narcotin, Papaverin und Narceïn. Durch dieses Experiment war also erwiesen, dass nach den gewöhnlichen Begriffen, d. h. in Hinsicht auf das Lackmus, alle Flüssigkeiten — ausschliesslich der genannten drei — stark alkalisch waren.

b) Die alkoholischen Lösungen wurden mit alkoholischer Phenolphtaleïn-Lösung gemischt. Keine einzige von den zwölf Alkaloïdlösungen färbte sich dabei roth.

c) Beifügung eines reichlichen Quantums Wasser zu den sub b) erwähnten Gemengen. Hierbei färbten sich alle Flüssigkeiten mehr oder weniger intensiv roth, mit Ausnahme wiederum von den Lösungen der schwachen Basen: Narcotin, Papaverin und Narceïn, die sich in dieser Hinsicht von allen andern untersuchten Alkaloïden unterschieden.

---

1) Die Löslichkeit im Wasser beträgt beim: Codeïn 1 : 80; Brucin 1 : 320 (Duflos); Morphin 1 : 960; Chinin 1 : 1667; Cinchonidin 1 : 1680 (Hesse) oder 1 : 2580 (Leers); Chinidin 1 : 2000; Cinchonin 1 : 3810; Strychnin 1 : 6667 und Thebaïn so gut wie unlöslich im Wasser.

d) Durch die wässerige neutrale Lösung der Alkaloïdsalze wird die durch das freie Alkaloïd roth gefärbte Flüssigkeit wieder vollständig entfärbt. So wird z. B. die durch freies Cinchonin ziemlich stark roth gefärbte Lösung durch eine Solution von Cinchonin-Hydrochlorid unmittelbar farblos. Bei Codeïn, Morphin und Brucin, namentlich bei dem erstgenannten dieser drei, geht die Entfärbung schwerer vor sich.

Aus diesen Versuchen erhellt also, dass die Alkaloïde sich ganz anders verhalten in Bezug auf Phenolphtaleïn, als in Bezug auf Lackmus. Der Versuch b) zeigt an, dass starker Alkohol das Eintreten der rothen Farbe verhindert; Versuch c), der darthut, dass das einmal gelöste Alkaloïd in wässeriger Lösung das Phenolphtaleïn freilich schwach im Vergleich mit den Alkalien, aber noch sehr deutlich färbt, liess mich einen Augenblick zweifeln an der Richtigkeit der von Léger mitgetheilten Resultate hinsichtlich seiner volumetrischen Bestimmung des Säuregehaltes der Alkaloïdsalze, doch der Versuch d), der deutlich nachweist, dass das freie Alkaloïd selbst in wässerigen Flüssigkeiten das Phenolphtaleïn nicht roth zu färben vermag, so lange noch Alkaloïdsalz anwesend ist, stellte mein Vertrauen in die erwähnten Angaben wieder her. Denn bei der Titrirung — z. B. von Cinchonin-Hydrochlorid — wird man nach Beimischung einiger Tropfen Natronlauge in der Flüssigkeit haben: 1) noch unverändertes Cinchoninsalz, 2) freies Cinchonin, und 3) Natriumchlorid. Der Versuch d) beweist nun, dass das freie Cinchonin keine Rothfärbung des Phenolphtaleïns verursachen kann, so lange noch Cinchoninsalz vorhanden ist. Haben sich die letzten Spuren dieses Salzes zersetzt, alsdann wird sowohl erst das freie Alkaloïd, wie eine Spur zu viel beigemischten Alkalis, Rothfärbung hervorrufen, die Indicatorreaction tritt also in dem richtigen Momente und durch die sämmtlichen Basen noch schärfer als gewöhnlich ein. Die mit Wasser verdünnten und durch Phenolphtaleïn roth gefärbten Lösungen von Codeïn, Morphin und Brucin bilden einigermaassen eine Ausnahme von der sub d) erwähnten Reaction, insofern sich diese rothgefärbten Lösungen weniger leicht durch die gleichnamigen Alkaloïdsalze entfärben lassen. Es ergiebt sich hier, dass in der That noch Alkaloïdsalz anwesend sein kann und doch schon Rothfärbung durch das freie Alkaloïd eintreten kann, woraus denn auch folgt, dass die Titrirmethode bei diesen drei Alkaloïden weniger empfindlich ist, als bei den übrigen Basen. Es ergiebt sich in der

That, dass man bei Codeïn und Brucin schon Rothfärbung erzielt, bevor die erforderliche Quantität NaOH-Auflösung ganz zugetropft worden ist, doch die durch das Alkaloïd verursachte schwach rothe Farbe ist hinreichend verschieden von der intensiv rothen Farbe, die eine Spur überflüssiges NaOH hervorruft, um mit geringer Uebung auch hier die Methode anwenden zu können.

Auch hier habe ich, wie bei der volumetrischen Bestimmung mit Lackmus als Indicator, zwei Reihen von Versuchen angestellt, eine Reihe a), wobei in genau titrirter Schwefelsäure ein grösseres oder kleineres Quantum Alkaloïd aufgelöst wurde und dann von neuem die Säure bestimmt wurde, und eine Reihe b), wobei in der Lösung einer abgewogenen Quantität der Alkaloïdsalze mit bekanntem Säuregehalt letzterer volumetrisch bestimmt wurde. Welche Resultate dabei erzielt wurden, erhellt aus der Tabelle Reihe a, S. 54.

Bei einer anderen Reihe (b) von Versuchen wurde allemal eine genau abgewogene Quantität des Alkaloïdsalzes — mit bekanntem Säuregehalte – in Wasser gelöst, die Lösung mit einzelnen Tropfen Phenolphtaleïn-Lösung gemischt und danach von der titrirten Natronlauge beigefügt bis zu schwacher, doch deutlicher Rothfärbung. Aus der beigemischten Quantität Natronlauge (9,7 ccm = 0,049 g H^2SO^4) wurde alsdann der Säuregehalt abgeleitet. Die Resultate ergeben sich aus der Tabelle Reihe b, S. 54.

Aus all den vorhergehenden Experimenten erhellt deutlich, dass man in den meisten Alkaloïdsalzen die Säure sehr genau volumetrisch — mit Phenolphtaleïn als Indicator — bestimmen kann.

Die Versuche 6) und 10) der Reihe a zeigen, das Brucin und namentlich Codeïn eine Ausnahme machen. Wir haben da zwei Ziffern angegeben, von denen erstere die Anzahl ccm Natronlauge angiebt, wobei eine erste schwachrothe Färbung sichtbar wird, letztere die Anzahl, wobei die stärkere Rothfärbung durch die Natronlauge selbst eintritt.

Auch bei dem Morphin und Thebaïn tritt diese Erscheinung von anfangs schwacher Rothfärbung durch das Alkaloïd einigermaassen störend ein. Dennoch wird man — nach einiger Uebung zur Erkennung der Rothfärbung durch die Natronlauge — auch bei diesen vier Alkaloïden: Codeïn, Brucin, Morphin und Thebaïn die Methode mit Erfolg anwenden können. Für die Salze der flüchtigen Alkaloïde ist sie aber unbrauchbar, wie der Versuch 9), Reihe b anzeigt, wobei schon der erste Tropfen Natronlauge intensive Roth-

Reihe a. Versuche mit 1/10-Normal-Schwefelsäure.

Nr.	ccm verdünnter H^2SO^4			ccm NaOH-Lösung
Nr. 1)	10 ccm verdünnter H^2SO^4		. . . . werden neutralisirt durch	9,7 ccm NaOH-Lösung,
- 2)	10 - - -	nach Auflösung von 250 mg	Narcotin	- - - 9,7 - - -
- 3)	10 - - -	- - - 300 -	Papaverin	- - - 9,7 - - -
- 4)	10 - - -	- - - 300 -	Narcoïn	- - - 9,6 - - -
- 5)	10 - - -	- - - 200 -	Morphin	- - - 9,75 - - -
- 6)	10 - - -	- - - 317 -	Codoïn	- - - 6—9 - - -
- 7)	15 - - -	- - - 308 -	Cinchonin	- - - 14,5 - - -
- 8)	10 - - -	- - - 200 -	Cinchonin	- - - 9,0 - - -
- 9)	10 - - -	- - - 200 -	Strychnin	- - - 9,7 - - -
- 10)	10 - - -	- - - 200 -	Brucin	- - - 8,8—9,7 - - -

Reihe b.

Name	Zusammensetzung	Genommenes Quantum in Milligrammen	Säuregehalt in diesem Quantum	Anzahl gebr. ccm NaOH-Aufl.	Durch Titriren gefundenes Quantum Säure in mg
1) Narcotin:	$C^{22}H^{23}NO^7, HCl + 5{,}579\ \%$ Aq.	250	19,29 HCl	5	19,19 HCl
2) Papaverin:	$C^{21}H^{21}NO^4, HCl$	100	9,81 -	2,6	9,79 -
3) Morphin:	$C^{17}H^{19}NO^3, HCl + 12{,}387\ \%$ Aq.	135	13,23 -	3,3	12,42 -
4) Chinin:	$C^{20}H^{24}N^2O^2, HCl + 8{,}77\ \%$ Aq.	310	28,63 -	7,9	29,72 -
5) Strychnin:	$C^{21}H^{22}N^2O^2, HNO^3$	100	15,87 HNO^3	2,35	15,26 HNO^3
6) do.	- -	312	49,51 -	7,7	50,01 -
7) Brucin:	$C^{23}H^{26}N^2O^4, HNO^3 + H^2O$ . .	290	39,14 -	6,0	39,00 -
8) do.	- - - . . .	300	40,47 -	6 bis 6,2	39 bis 40,26 -
9) Coniin:	$C^8H^{17}N, HBr$	212	97,36 HBr	0	0,0 HBr
10) Cinchonin:	$C^{19}H^{22}N^2O, C^6H^5.COOH$ . . .	260	68,90 -	6,1	66,66 C^6H^5COOH.

Bei den folgenden Versuchen wurde die Säure titrirt mit einer mehr verdünnten (ungefähr 1/20-Normal-) Natronlauge.[1]

Name	Zusammensetzung	Genommenes Quantum in Milligrammen	Säuregehalt in diesem Quantum	Anzahl gebr. ccm NaOH-Aufl.	Durch Titriren gefundenes Quantum Säure in mg
11) Papaverin:	$C^{21}H^{21}NO^4, HCl$	300	29,43 HCl	16,11	29,528 HCl
12) Thebaïn:	$C^{19}H^{21}NO^3, HCl + 2\ \%$ Aq. . .	300	30,28 -	16 bis 17	29,56 bis 31,21 -
13) Cinchonin:	$C^{19}H^{22}N^2O, HCl + C^a 2H^2O$ . .	500	49,28 -	27,75	50,96 -
14) Cinchonidin:	$C^{19}H^{22}N^2O, HCl + C^aH^2O$ . .	500	52,05 -	28,83	52,93 -

1) In den Versuchen 11—14 wurde der Säuregehalt titrirt vom Herrn Drs. van de Moer, Assistenten bei dem pharm. Laboratorium; die Titrirungen geschahen, ohne dass ihm der richtige Gehalt HCl in den gebrauchten Salzen bekannt war. Beim Thebaïn sind zwei Ziffern angegeben, weil hier die Indicatorenreaction etwas weniger scharf eintritt.

färbung hervorrief, wiewohl das Salz ein Quantum HBr enthielt, das mit 11,66 ccm von der gebrauchten Natronlauge stimmte.

Die Resultate meiner Untersuchung mit den zwei benutzten Indicatoren können kurz also zusammengefasst werden:

1) In den Salzen der schwachen Opiumbasen: Narcotin, Papaverin und Narcein kann man, sowohl mit Lackmus wie mit Phenolphtalein als Indicator, den Säuregehalt volumetrisch bestimmen, eben so leicht und eben so scharf, als ob keine Alkaloide anwesend wären.

2) In den Salzen der Alkaloide überhaupt, mit Ausnahme von denen der flüchtigen Basen: Coniin und Nicotin und mit Berücksichtigung des Vorerwähnten über Codein, Brucin, Morphin und Thebain, kann man den Säuregehalt volumetrisch bestimmen, wenn man das Phenolphtalein als Indicator benutzt.

3) In der Lösung von den Salzen der Alkaloide (mit Ausnahme von denen der schwachen Opiumbasen), die überdies freie Säure enthalten, kann man das Quantum freier Säure bestimmen durch Titriren mit Lackmus, das vollständige Quantum Säure durch Titriren mit Phenolphtalein. Der Unterschied dieser zwei Bestimmungen giebt das Quantum Säure an, das durch das Alkaloid gebunden ist, also auch die Quantität des Alkaloids.

Anmerkungen. Von den in den oben angegebenen drei Regeln erwähnten Eigenschaften kann, wie man bei näherer Betrachtung leicht einsehen wird, bei vielen Untersuchungen eine Anwendung stattfinden. Das Faktum, dass man nicht nur in neutral reagirenden Alkaloïd-Salzen, sondern sogar in Gemengen solcher Salze mit freier Säure, verschiedene indifferente Stoffe u. s. w. durch die combinirte volumetrische Bestimmung mit Lackmus und mit Phenolphtaleïn die Quantität Säure finden kann, die durch das Alkaloïd gebunden wird, also auch das Quantum dieses Alkaloïdes selbst, gewährt uns ein leichtes Mittel bei der Untersuchung nach der Reinheit der Alkaloïdsalze und bei der Bestimmung des Alkaloïdgehalts in verschiedenen Flüssigkeiten und zusammengesetzten Arzneimitteln. Ich will davon noch einige Beispiele anführen und mit den Resultaten meiner Versuche beleuchten.

I. Untersuchung nach der Reinheit von Alkaloïdsalzen.

a. Das zu untersuchende Salz gehört zu den wasserfreien Alkaloïdsalzen.

Ist das Salz rein, so muss eine abgewogene Quantität p bestehen aus x Theilen Alkaloïd und y Theilen Säure. Nachdem man die Reaction des Salzes beobachtet hat, um zu beurtheilen, ob vielleicht

auch eine Bestimmung von freier Säure mit Lackmus erfordert wird, löst man eine Quntität Salz p in Wasser, fügt einige Tropfen Phenolphtaleïn hinzu und titrirt den Gehalt Säure y. Die nach dem bekannten Moleculargewicht berechnete Quantität Alkaloïd, welche mit dem Quantum Säure y stimmt, muss nun, wenn das Salz rein ist, auch mit der theoretischen Quantität x stimmen und die also gefundene Summe $y + x$ also $= p$ sein.

Wenn das Alkaloïdsalz mit einem indifferenten Stoff vermischt wäre, würde man zu wenig y, daraus zu wenig x und in $(y + x)$ den Procentgehalt reinen Alkaloïdsalzes in der untersuchten Waare finden.

Beispiel. Abgewogen 0,312 g Strychninnitrat, die durch Titriren gefundene Quantität HNO^3 betrug 0,050 mg, hieraus wurde berechnet eine Quantität Strychnin = 0,262 g, die wirkliche Quantität Strychnin in 0,312 g Nitrat beträgt in der That 0,2625 g.

b. Das zu untersuchende Salz enthält Krystallwasser.

Eine abgewogene Quantität Alkaloïdsalz ist alsdann $p = x + y + z$, worin z der Gehalt Krystallwasser ist. Die Quantität Alkaloïd in diesem Salze ist $x = p - (y + z)$. Man bestimmt den Wassergehalt z durch Trocknen, den Säuregehalt y durch Titriren mit Phenolphtaleïn und findet durch Berechnung x.

Beispiel. Abgewogen 0,250 g Narcotinhydrochlorid, für z gefunden 0,01395 g, für y = 0,01919 g, hieraus berechnet x = 0,21676 g. Durch unsere früher beschriebene Gewichtsbestimmung war erwiesen, dass die genommene Quantität Narcotinhydrochlorid in der That 0,21675 g trocknen Alkaloïds enthielt.

II. Bestimmung des Alkaloïdgehalts in verschiedenen Gemengen.

a. Der Gehalt Chinin in Pulvern mit Chininum-Hydrochloricum.

Die Pulver wurden in Wasser gelöst zu einem Volumen von 50 ccm. Die Lösung reagirte neutral, so dass keine Titrirung mit Lackmus erfordert wurde.

Aus drei völlig übereinstimmenden Resultaten bei der volumetrischen Bestimmung mit Phenolphtaleïn, jedesmal mit 10 ccm Lösung, erhellt, dass die Pulver 28,22 mg HCl enthalten. Nun enthält dies Molekül Chinin-Hydrochlorid: $(C^{20}H^{24}N^2O^2.HCl + 2H^2O = 396{,}5)$ 81,72 Proc. Chinin, 9,2 Proc. HCl und 9,08 Proc. H^2O. Die Pulver

enthalten also (9,2 : 81,72 = 28,22 : x) 0,2506 g wasserfreien Chinins oder (36,5 : 396,5 = 28,22 : x) 0,3065 g Hydrochlorid.

Nach Beendigung der Untersuchung vernahm ich von meinem Assistenten, dass er die Pulver aus Hydrochl. Chinini 0,300, Saccharum 3,0 bereitet habe. Ich hatte also etwas zu viel gefunden, doch es erhellte bei näherer Untersuchung, dass der Wassergehalt des benutzten Hydrochlorids etwas geringer war, als das bei der Berechnung angenommene Quantum ($2 H^2O$). Die 0,3 Hydrochlorid enthielten also auch etwas mehr Chinin, als in jener Quantität Normalsalz vorkommt, und das von mir erzielte Resultat, was das Quantum reinen Alkaloïds (0,2506 g) betrifft, ist denn auch als das richtige zu betrachten. Diese Bestimmung des Chiningehalts der Pulver erforderte kaum 5 Minuten Zeit.

b. Bestimmung des Gehalts Cinchonin in einer Mixtur mit Cinchoninum-Hydrochloricum.

Da diese Mixtur auch freie Salzsäure enthielt, wurde erst durch Titriren mit Phenolphtaleïn das vollständige Quantum Säure, danach durch Titriren mit Lackmus in einer anderen Probe die Quantität freier Säure bestimmt, aus dem Unterschied dieser zwei Bestimmungen (a — b) wurde der Gehalt Cinchonin in der Mixtur gefunden. Er betrug

[$C^{19}H^{22}N^2O, HCl + 2 H^2O = 366,5$ also $36,5 : 294 = (a - b) : x$]

0,8256 g reinen Cinchonins.

Dieses Quantum Cinchonin kommt vor in (294 : 336,5 = 825,6 : x) 1,025 g des normalen Cinchoninhydrochlorats.

Die Mixtur enthielt in der That (neben freier Salzsäure, Syrupus simplex, NaCl und H^2O) 1,0 g Cinchoninum-Hydrochloricum.

Eine Analyse des gebrauchten Cinchoninsalzes zeigte an, dass sie bestand aus: 10,193 Proc. HCl, 9,292 Proc. H^2O und 80,515 Proc. $C^{19}H^{22}N^2O$, während man für das reine Salz mit 2 Molekülen Krystallwasser findet: 9,959 Proc. HCl, 9,823 Proc. H^2O und 80,218 Proc. $C^{19}H^{22}N^2O$. Das abgewogene Salz enthielt also in der That ein wenig mehr wasserfreies Cinchonin, als das bei der Berechnung angenommene Salz mit 2 Molekül H^2O. Dadurch wurde also auch die Quantität Cinchoninhydrochlorid in der Mixtur etwas zu hoch gefunden, doch erklärt dies nicht den vollständigen Betrag des Fehlers. Zeigt sich doch aus der Analyse des von mir gebrauchten Salzes, dass ich in dem genommenen 1 g Salz in der That nur 0,80515 g anstatt des durch Titriren gefundenen 0,8256 g reinen Cinchonins hatte, dass mit and. Worten die abgewogene Quantität reinen Cinchonins stimmte mit 1,0034 anstatt mit den aus der Titrirung berechneten 1,025 g normalen Salzes. Es

war also bei der Bestimmung ein Fehler von 0,0218 g oder ca. 2 Proc. gemacht, ein Fehler, der allerdings nicht grösser ist, als bei der viel umständlichern Gewichtsbestimmung des Alkaloïds.

III. Quantitative Bestimmung der sämmtlichen Alkaloïde in der Chinarinde.

Auch die sämmtlichen Alkaloïde in der Chinarinde kann man nach dieser Methode sehr schnell annähernd bestimmen. Man nimmt alsdann als durchschnittliche Ziffer für die Molekulargewichte der Chinabasen 310 an, bestimmt auf die vorerwähnte Weise mit Phenolphtaleïn in einer Probe der Säure-Lösung die ganze Quantität Säure, mit Lackmus in einer anderen Probe die Quantität freier Säure und aus dem Unterschied dieser zwei Bestimmungen die an die Chinaalkaloïde gebundene Säurequantität, woraus sich wieder das Gewichtsquantum dieser Alkaloïde berechnen lässt.

a) Genommen 0,390 g gemischter wasserfreier Alkaloïde (0,1 Chinin, 0,06 Chinidin, 0,8 Cinchonin und 0,15 Cinchonidin) in überschüssig verdünnter Säure zu einem Volumen von 50 ccm gelöst.[1]

Die volumetrische Bestimmung der vollständigen Quantität Säure (mit Phenolphtaleïn) erforderte berechnet für das ganze Quantum Flüssigkeit 24 ccm NaOH-Lauge. Die Bestimmung der freien Säure (mit Lackmus) berechnet für die ganze Quantität Lösung 11,5 ccm NaOH-Lauge. Es war also nach dieser volumetrischen Bestimmung in der 50 ccm-Lösung eine Quantität wasserfreier Alkaloïde anwesend, die ein Quantum Säure, äquivalent mit 12,5 ccm NaOH-Lauge gebunden hielten. Aus der bekannten Stärke der Natronlauge wurde berechnet, dass das Quantum sämmtlicher trocknen Chinaalkaloïde ($9,7 : 310 = 12,5 : x$) 0,3995 g betrug, also

abgewogen	0,390 g
gefunden	0,3995 -

b) Bei einem derartigen Versuche hatte ich abgewogen 0,468 g Gemenge der 4 Alkaloïde, gelöst in 50 ccm. sauren Wassers, Herr v. d. Moer fand durch Titriren 0,4679 g.

c) Bei einem dritten Versuche hatte ich eine Lösung von 0,512 g sämmtlicher wasserfreier Alkaloïde in verdünnter Säure zu 100 ccm gemacht; Herr v. d. Moer fand 0,5094 g.

---

1) Bei diesen und allen folgenden Versuchen wurden die von Herrn v. d. Moer bereiteten Gemische von mir titrirt und umgekehrt. Das Quantum abgewogenen Alkaloïds wurde erst nach Ablauf der Titrirung dem Untersucher bekannt gemacht.

d) Nach der Methode von H. Meyer[1] zur Bestimmung der sämmtlichen Alkaloïde in der Chinarinde wurde eine schwefelsaure Lösung der Alkaloïde aus einer bekannten Gewichtsquantität Cortex Cinchon. succirubr. bereitet. Die von Chinovasäure, Chinovin und wachsartigem Fett abfiltrirte Flüssigkeit wurde in zwei gleiche Theile vertheilt, deren jeder mit 5 g der gebrauchten Chinarinde stimmte.

In einem Theile wurde vom Herrn v. d. Moer, nach der Methode Meyer, d. i. durch Gewichtsbestimmung gefunden 0,355 g sämmtlicher Alkaloïde, d. i. ein Gehalt von 7,1 Proc. in der Chinarinde. Ich fand nach meiner combinirten Titrirmethode 0,3835 g oder 7,76 Proc. in der Rinde.

Die hier verzeichneten Resultate sind in der That sehr günstig. Ich darf aber nicht zu bemerken unterlassen, dass sie dieses zum Theil der bei unsern zahlreichen Bestimmungen über den Gebrauch der Methoden gemachten Erfahrung verdanken.

Die Beifügung von einem Tropfen Natronlauge mehr oder weniger verursacht bei den hohen Molekulargewichten der Alkaloïde schon einen ansehnlichen Unterschied in den Resultaten; dazu kommt noch, dass die blaue Farbe des Lackmus durch Natronlauge nicht so scharf eintritt bei der Anwesenheit von Alkaloïdsalzen in der Flüssigkeit, als in reinem Wasser. In den Händen Ungeübter kann sie also zu ziemlich abweichenden Resultaten führen: eine vorherige Uebung hinsichtlich der richtigen Tinten beim Titriren halten wir, wie wir oben schon gesagt haben, für unentbehrlich. Dass sie bei hinreichender Vertrautheit mit der Weise der Ausführung für den Chemiker und Pharmaceuten eine leichte und schnell ausführbare Methode zur Bestimmung der meisten Alkaloïde in sehr verschiedenen Stoffen ist, glaube ich durch die vorhergehenden Experimente hinreichend dargethan zu haben.

Groningen, am 28. October 1886.

---

1) Arch. d. Pharm. XVII. (1881) p. 721.

Zur Prüfung der Extracte.

Von Eugen Dieterich in Helfenberg bei Dresden.

Eine ganze Reihe von Vegetabilien sind heute noch eine terra incognita insofern, als wir nicht im Stande sind, die wirksamen Bestandtheile, selbst wenn wir sie kennen, mit Leichtigkeit daraus herzustellen. Für alle diese Fälle bilden die Extracte das nächstliegende Auskunftsmittel und gehören zum Theil zu den unentbehrlichen Arzneiformen.

Obschon der Verbrauch der Extracte im Vergleich zu früheren Zeiten gering genannt und der Rückgang hauptsächlich der Vereinfachung der Therapie zugeschrieben werden muss, ist doch auch nicht zu verkennen, dass die Art der Herstellung lange Zeit eine ungenügende war und dass man erst neuerdings bemüht ist, das verlorene Feld durch rationellere Bereitung wieder zu gewinnen.

Wir wollen nicht einzeln aufzählen, inwiefern gesündigt wurde und es theilweise noch wird, wir wollen auch nicht die Gefahr verkennen, welche der Handel mit derartigen Präparaten in sich birgt; aber wir stehen auch nicht an, offen auszusprechen, dass die Herstellung der Extracte ohne Vacuum-Apparat nicht mit dem übrigen allgemeinen Streben der Pharmacie, nur Bestes zu leisten, harmonirt.

Eines besonderen Beweises, dass die im Vacuum gewonnenen Präparate jene auf dem Dampfapparat erzeugten tief in den Schatten stellen, bedarf es nicht, da wir einer allseitig anerkannten Thatsache gegenüberstehen. Da aber die Vacuum-Extracte, wie wir sie kurz nennen wollen, nur in grösserem Maassstabe hergestellt werden können und dadurch berufen sind, einen Handelsartikel zu bilden, so ist damit auch die Nothwendigkeit gegeben, Methoden zur Prüfung zu schaffen.

Die Aufgabe, Extracte zu analysiren, ist bekanntlich eine sehr schwierige und es steht kaum zu erwarten, dass das Ziel jemals vollkommen erreicht wird; wir halten es nichtsdestoweniger für verdienstlich, wenn zum mindesten ein Anfang gemacht wird, und glauben, dass eine neue Auflage der Pharmacopöe sich nicht mehr wird begnügen dürfen, die trübe oder klare Löslichkeit als ausschliessliches Kriterium aufzustellen.

Herr Dr. Schweissinger, welcher sich vielfach mit Untersuchung von Extracten abgegeben und sich das Verdienst der Anregung

erworben hat, machte uns gelegentlich eines mündlichen Austausches den Vorschlag, die Aschenbestimmung zu versuchen. Wir gingen sehr gern darauf ein und sogar noch um einige Schritte weiter, indem wir zugleich den Gehalt an Kalium-Carbonat, ferner die Menge des im Extract enthaltenen Wassers und das spec. Gewicht feststellten.

Natürlich konnte auf diese Weise nicht die organische Zusammensetzung bemessen oder beurtheilt werden, ob das fragliche Extract mit den der Neuzeit zu Gebote stehenden technischen Hülfsmitteln und mit der nöthigen Sorgfalt gewonnen sei, vielmehr richtete sich die Spitze in erster Linie gegen die Eventualität der Fälschung.

Die von uns eingehaltene Methode war folgende:

a) Zur Bestimmung des spec. Gewichtes lösten wir 1 Theil Extract in 2 Theilen Wasser, brachten die Flüssigkeit, event. mit Bodensatz, in ein Piknometer und wogen.

b) Das Gewicht des Trockenrückstandes und zugleich des Wassergehaltes gewannen wir dadurch, dass wir 3,0 Extract 3 Stunden bei 100 ° trockneten und den Prozess dadurch förderten, dass wir die sich oben bildende Haut öfters, aber mit Vermeidung eines Materialverlustes, mittelst Platindrahtes zerstörten. Das Gewicht des Trockenrückstandes vom ursprünglichen Gewichte subtrahirt ergab den Wassergehalt.

c) Die Asche wurde durch langsames Verbrennen gewonnen und auf 100 Extract berechnet.

d) Die gewonnene Asche behandelten wir mit Wasser, filtrirten und titrirten das Filtrat mit Normalsäure, aus dem Verbrauch der letzteren Kalium-Carbonat auf 100 Extract berechnend. Natronsalze waren, wie verschiedene Versuche zeigten, nur spurenweise vorhanden, weshalb wir sie übergehen zu dürfen glaubten.

Wir erhielten auf diese Weise die in folgender Tabelle zusammengestellten Werthe:

	Spec. Gew. bei 20°	Wasser in 100 Extr.	Asche aus 100 Extr.	Kal.-Carbonat aus 100 Extr.
Extr. Absinthii	1,1263	22,40	18,63	8,05
„ Aconiti	1,1129	29,75	2,60	1,38
„ Aloës	—	4,23	2,50	0,34
„ Belladonnae	1,1275	26,85	14,00	6,44
„ Calami	1,1153	22,25	6,56	0,92

	Spec. Gew. bei 20°	Wasser in 100 Extr.	Asche aus 100 Extr.	Kal.-Carbonat aus 100 Extr.
Extr. Cannabis Indic.	—	5,93	0,26	Spuren
„ Cardui bened.	1,1286	25,50	19,16	5,75
„ Cascarillae	1,1094	31,00	19,06	3.98
„ Centaurii	1,1273	24,80	10,20	3,45
„ Chelidonii	1,1254	21,60	19,56	13,11
„ Chinae aquos.	1,0958	26,43	7,06	2,30
„ „ spirit.	—	7,23	2,26	0,57
„ Colocynthid.	—	2,56	16,26	9,31
„ Conii	1,1263	10,10	20,06	12,76
„ Cubebarum	—	7,10	0,16	Spuren
„ Digitalis	1,1250	23,90	12,00	5,52
„ Dulcamarae	1,1173	29,50	13,10	2,76
„ Ferri pomat.	1,1292	20,06	11,60	1,03
„ Filicis	—	1,90	0,26	Nicht nachweisbar
„ Gentianae	1,1162	20,25	2,23	0,93
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68
„ Helenii	1,1159	28,50	7,26	2,99
„ Hyoscyami	1,1284	19,70	22,00	9,66
„ Lactucae viros.	1,1144	24,40	23,20	10,12
„ Liquiritiae rad.	1,1087	26,06	9,60	0,72
„ Malti spiss.	1,1172	19,06	1,23	0,23
„ Millefolii	1,1281	23,75	18,90	6,55
„ Opii	—	10,06	6,53	0,23
„ Quassiae	—	5,40	23,20	4,37
„ Rhei	—	7,73	4,43	2,30
„ Sabinae	1,1030	15,40	2,63	1,26
„ Scillae	1,1064	18,50	0,70	0,23
„ Secalis cornuti	1,1174	17,70	11,10	2,87
„ Strychni spir.	—	2,70	3,26	0,92
„ Taraxaci	1,1372	18,23	12,93	4,71
„ Trifolii fibr.	1,1220	16,63	11,26	8,28
„ Valerianae	1,1124	17,10	4,93	2,76

Vergleichen wir die vorstehenden Resultate, so finden wir bei den Werthen des spec. Gewichtes einen Spielraum von 1,1030 (Extr. Sabinae) bis 1,1372 (Extr. Taraxaci), vielleicht genügend, um die Identität, nicht aber eine Fälschung zu beweisen.

Der Wasser- und hiermit correspondirend der Trocken-Gehalt dürfte stets ein schwankender sein, da man den Abdampfprocess nicht so sicher beherrscht, um für einen bestimmten Wassergehalt garantiren zu können. Immerhin sind die Unterschiede unter den

wässerigen und spirituösen Extracten (von den mit Aether und Aetherweingeist bereiteten abgesehen) recht erhebliche und schwanken zwischen 10,10 Proc. (Extr. Conii) und 31,00 Proc. (Extr. Cascarillae).

Ganz gewaltig differiren die Werthe der Asche unter sich und bieten einen Spielraum von 0,16 Proc. (Extr. Cubebar.) bis 23,20 Proc. (Extr. Lactuc. vir. und Quassiae) oder, wenn wir nur die wässerigen mit den mit verdünntem Weingeist bereiteten Extracten vergleichen, von 0,70 Proc. (Extr. Scillae) bis 23,20 Proc.

Aehnlich wie bei der Asche liegt es mit ihrem Gehalt an kohlensaurem Kalium. Beide stehen in so verschiedenen Verhältnissen zu einander und gruppiren sich oft so charakteristisch, dass sie vorerst Beachtung verdienen.

Denken wir uns den Fall, dass, wie ihn Herr Dr. Schweissinger im Pharm. Kreisverein in Dresden im November 1886 vortrug, Extr. Digitalis mit seinem Gewicht Extr. Graminis gefälscht ist, und ziehen wir in diesem Sinne noch mehrere wichtige Extracte zum Vergleich heran, so würden folgende Werthe zum Vergleich kommen:

	Spec. Gew.	Proc. Wasser	Proc. Asche	Proc. Kal. Carbon.
Extract. Digitalis	1,1250	23,90	12,00	5,52
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68
Durchschnitt:	1,1261	25,40	8,50	4,60
Extract. Belladonnae	1,1275	26,85	14,00	6,44
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68
Durchschnitt:	1,1274	26,84	9,50	5,06
Extract. Conii	1,1263	10,10	20,06	12,76
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68
Durchschnitt:	1,1268	18,50	12,53	8,22
Extract. Hyoscyami	1,1284	19,70	22,00	9,66
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68
Durchschnitt:	1,1278	23,30	13,50	6,67
Extract. Secalis cornut.	1,1174	17,70	11,10	2,87
„ Graminis	1,1273	26,90	5,00	3,68
Durchschnitt:	1,1223	22,30	8,05	3,27

Wir sehen an den Durchschnitten, dass der Wassergehalt und das spec. Gewicht vollständig im Stiche lassen, während Asche und Kalium-Carbonat wohl geeignet sind, die Qualität eines Extractes zu beurtheilen.

Da die hier gemachten Analysen sich nur auf die augenblicklich am Lager befindlichen Extracte erstrecken konnten, so macht es sich nothwendig, auch in der Folge alle hier hergestellten Extracte in gleicher Weise zu untersuchen, damit wir Durchschnittswerthe erhalten. Dann erst wird es sich zeigen, ob wir auf dem eingeschlagenen Wege etwas zu erreichen vermögen.

Ueber die Bestimmung kleiner Cinchonidinmengen im Chininsulfate.

Von Dr. Louis Schäfer in Mannheim.
(Chininfabrik von C. F. Böhringer & Söhne.)

Als ich S. 844 u. f. des vorigen Jahrgangs auf das Ungenügende der deutschen Pharmakopöeprobe zur Bestimmung des Nebenalkaloïdgehaltes des Chininsulfates hinwies und auf Prüfungsmethoden aufmerksam machte, mit deren Hülfe sich eine genauere Beurtheilung der Reinheit dieses Salzes ermöglichen lasse, wollte ich die Urtheile über die in dem erwähnten Aufsatze niedergelegten Mittheilungen abwarten, ehe ich der ziffermässigen Bestimmung der Nebenchinaalkaloïde im Chininsulfalte näher trete.

In sehr eingehender und meines Erachtens besonders bezüglich der wichtigeren Gesichtspunkte in völlig correcter Weise behandelt G. Vulpius in dem am 11. November erschienenen Hefte der Pharmaceutischen Centralhalle diese Frage. Sein Urtheil, wie das von anderer Seite ausgesprochene steht dahin, dass fremde Beimengungen dieses Medicamentes in folgerichtiger Weise auf einen ähnlichen Maximalsatz normirt werden müssten, wie es bei den anderen Arzneikörpern geschehen ist, dass also z. B. ein Gehalt des Sulfates an Nebenalkaloïden von über 1 Proc. als unzulässig zu bezeichnen wäre.

Ich will nun in der vorliegenden Abhandlung diejenigen der in die Oeffentlichkeit gedrungenen Prüfungsmethoden näher beleuchten, welche zur Bestimmung solch kleiner Nebenalkaloïdmengen am geeignetsten erscheinen. Da die Gegenwart von Conchinin (Chinidin) und Cinchoninsulfat im Chininsulfate nur von absichtlichen Bei-

mengungen in der zweiten Hand herrühren kann, so werde ich an dieser Stelle insbesondere die Bestimmung kleiner Cinchonidinmengen im Chininsulfate ins Auge fassen.

Die modificirten Kerner'schen Proben.

1) Die Probe des Codex français bei 100 ^{0} C. angestellt. (2 g Chininsulfat mit 20 ccm Wasser bei 100 ^{0} C. digerirt, hierauf auf 18 ^{0} C. abgekühlt und das Filtrat mit Ammoniak titrirt.)

Diese Probe hat den Nachtheil, dass das Filtrat in wechselnder Weise mit Chininsulfat übersättigt bleibt und dadurch der Ammoniakverbrauch bis zu $^3/_4$ ccm differiren kann. So z. B. verbraucht das Filtrat von chemisch reinem Sulfate 6 bis $6^3/_4$ ccm Ammoniak.

Das Plus, welches 1 Proc. Cinchonidinsulfat im Ammoniakverbrauch hervorruft, ist nach einer Reihe von Versuchen, welche ich anstellte, $^3/_4$ bis 1 ccm.

Zu dem oben erwähnten Uebelstande tritt der zweite hinzu, dass durch die geringe Wassermenge, welche zur Probe verwendet wird, nur ein Theil des Sulfates aufgeschlossen wird.

Es ist unschwer der Schluss zu ziehen, dass eine solche Methode nicht dazu dienen kann, um an ihrer Hand mit Bestimmtheit 1 Proc. Cinchonidinsulfat nachzuweisen.

2) Die Kerner'sche Probe nach vorherigem Zerfallenlassen des Sulfates. (2 g bei 100 ^{0} C. ausgetrocknet, sodann mit 20 ccm Wasser von 18 ^{0} C. angerührt, das Filtrat mit Ammoniak titrirt.)

Ich erhielt eine hübsche Serie von Zahlen, wenn ich zu chemisch reinem Chininsulfate kleine wechselnde Mengen von Cinchonidinsulfat fügte und dabei Sorge trug, dass vor dem Anrühren mit Wasser die beiden Sulfate sich möglichst wenig mischten.

		5 ccm Filtrat verbrauchten bis zur Klarlösung Ammoniak von 0,960 ccm
Chemisch reines Chininsulfat		$4^3/_4$,
- - -	+ 1 Proc. Cinchonidinsulfat	$5^1/_2$,
- - -	+ 2 - -	$6^1/_2$ bis $6^3/_4$,
- - -	+ 3 - -	$7^3/_4$,
. . . . . .	. . . . . .	. . . .
- - -	+ 5 - -	$10^3/_4$,
. . . . . .	. . . . . .	. . . .
- - -	+ 8 - -	14

Auffallend war nun die Beobachtung, dass zusammenkrystallisirte Gemenge von Chinin- und Cinchonidinsulfat, hauptsächlich wenn der Cinchonidingehalt des Gemenges etwas höher war, einen Ammoniakverbrauch aufwiesen, welcher durchaus nicht in diese Zahlenreihe passte.

So z. B. verbrauchten 5 ccm des Filtrats aus einem zusammenkrystallisirten Gemenge, welches, nach einer anderen Methode bestimmt, 10 Proc. Cinchonidin enthielt, nur 8½ ccm Ammoniak. Wie erklärt sich nun dieses?

Versuch A.

1,840 g chemisch reines Chininsulfat und
0,160 g reines Cinchonidinsulfat

wurden bei 100° C. ausgetrocknet, sodann in ein kleines Becherglas gebracht unter Beobachtung der Vorsichtsmaasregel, dass die beiden Sulfate hierbei möglichst wenig durcheinander gemischt wurden. Sodann wurden 20 ccm Wasser zugegeben und bei 18° C. eine halbe Stunde lang mit einem Glasstäbchen öfters durchrührt.

5 ccm des Filtrats verbrauchten 14 ccm Ammoniak 0,960 zur völligen Lösung.

Versuch B.

1,840 g chemisch reines Chinsulfat und
0,160 g reines Cinchonidinsulfat

wurden in einer Reibschale innig zerrieben, sodann bei 100° C. ausgetrocknet und hierauf eine halbe Stunde lang genau wie oben mit 20 ccm Wasser von 18° durchrührt.

5 ccm des Filtrats verbrauchten 9 ccm Ammoniaklösuung zur völligen Klarlösung.

Versuch C.

1,840 g chemisch reines Chininsulfat und
0,160 g reines Cinchonidinsulfat

wurden bei 100° ausgetrocknet und hierauf in einer Reibschale innig zerrieben. Sodann mit 20 ccm Wasser von 18° C. angerührt und wie oben nach häufigem Rühren nach Verfluss von einer halben Stunde abfiltrirt.

5 ccm des Filtrats verbrauchten 7 ccm Ammoniak zur völligen Klarlösung.

Es geht aus diesen drei Versuchen hervor, dass die grosse Tendenz des Cinchonidinsulfates, in wässrige Lösung überzugehen,

überwogen werden kann von dessen ausserordentlicher Neigung, mit Chininsulfat zusammen ein Doppelsalz zu bilden.

Bei Versuch A nahm das zum Anrühren verwendete Wasser das Cinchonidinsulfat rascher heraus, als es vom Chininsulfate festgehalten werden konnte.

Bei Versuch B wurde das Cinchonidinsulfat schon in bedeutendem Maasstabe vom Chininsulfate festgehalten.

Bei Versuch C war durch das vorgehende Verwittern der Chininsulfatkrystalle die innigste Mischung von Chinin- und Cinchonidinsulfat ermöglicht und vermochte das Wasser daher nur sehr wenig Cinchonidinsulfat aus dem Gemische aufzunehmen.

Diese drei interessanten Versuche sprechen das Vernichtungsurtheil nicht nur über die modificirten Kerner'schen Proben, sondern auch über alle anderen Chininproben aus, bei welchen während des Prüfungsprocesses nicht eine völlige Auflösung des ganzen Chininsulfates eintritt; denn nur unter dieser Bedingung werden zusammenkrystallisirte Gemenge mit künstlichen Gemischen auf dieselbe Stufe gestellt werden können.

Die modificirte Hesse'sche Probe.

(1 gr Chininsulfat wird mit 20 Theilen Wasser auf der Gasflamme aufgekocht, nach dem Erkalten filtrirt, 5 ccm des Filtrats alkalisch gemacht und mit 1 ccm Aether ausgeschüttelt.)

Diese Probe giebt bei 3 Proc. Cinchonidingehalt des Chininsulfates nach einigen Stunden zwischen ätherischer und wässriger Schicht eine Krystallisation von Cinchonidin.

Bei 2 Proc. Cinchonidingehalt entsteht nach mehreren Tagen oder beim partiellen Verdunsten des Aethers in einigen Stunden eine Krystallisation.

Bei geringerem Cinchonidingehalt giebt die Probe auf die an sie gestellte Frage keine Antwort mehr.

Die Hesse'sche Probe fällt somit auch in ihrer modificirten Gestalt, wenn schärfere Ansprüche an sie gestellt werden.

Die de Vrij'schen Proben.

Auf wesentlich gesunder Basis stehen die beiden von de Vrij neuerdings ausgearbeiteten Prüfungsmethoden, indem bei beiden ein völliges Auflösen des Chininsulfates während der Probe stattfindet.

Zwar ergiebt die eine derselben, die von mir in der oben citirten Abhandlung (Archiv d. Pharm. 1886, Heft 19) erwähnte

Bisulfatprobe (Chininsulfat wird in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst und als Bisulfat auskrystallisirt. Die abgespülte Mutterlauge wird alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wird concentrirt und soll keine Krystallisation von Cinchonidin. purum ergeben.) bei Gegenwart von 2 Proc. Cinchonidinsulfat noch keine Krystallisation. Die grosse Menge des in den Aether mitübergegangenen Chinins verhindert die Auskrystallisation zu kleiner Cinchonidinmengen.

Schärfer ist die neueste von de Vrij ausgearbeite Prüfungsmethode, die Chromatprobe — für deren freundliche Mittheilung ich dem Verfasser dankbar bin — (5 g des Chininsulfates werden in 500 ccm Wasser in der Siedehitze aufgelöst und 1,2 g in wenig Wasser gelöstes, genau neutrales Kaliumchromat hinzugefügt. Man lässt einen Tag zur völligen Auskrystallisation des Chininchromates stehen und filtrirt ab. Die Lauge plus Waschwasser wird schwach alkalisch gemacht und auf 300 ccm eingedampft. Die entstehende Ausscheidung ist Cinchonidin. purum und wird abfiltrirt. Der getrocknete Niederschlag wird auf Sulfat umgerechnet und repräsentirt die erhaltene Zahl den im Chininsulfate anwesenden Cinchonidingehalt.)

Diese Probe giebt zweifelsohne von allen bisher in die Oeffentlichkeit gedrungenen Prüfungsmethoden das beste Resultat; sie verknüpft mit dem qualitativen Nachweise des Cinchonidins die Ermittlung des quantitativen Gehaltes.

Sie hat jedoch einige kleine Schattenseiten: ein Gehalt von 2 Proc. Cinchonidinsulfat wird wohl unzweideutig durch sie angezeigt, doch versagt sie bei 1 Proc. Cinchonidingehalt. Ausserdem wird der klare Nachweis kleiner Cinchonidinmengen mittelst dieser Probe etwas dadurch getrübt, dass selbst bei reinem Chininsulfate bisweilen kleine Ausscheidungen eintreten, herrührend von dem doch belangreichen Chiningehalte des Filtrates.

Um das Publikum in den Besitz einer unzweideutigen, kleine Cinchonidinmengen anzeigenden, einfach und rasch auszuführenden Prüfungsmethode zu setzen, sehe ich mich veranlasst, die folgende von mir ausgearbeitete Chininprobe hier mitzutheilen:

Chininprobe mittelst Oxalatscheidung.

Diese Probe basirt auf der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit des Chininoxalats in Wasser bei einem schwachen Ueberschusse von

Kaliumoxalat und der relativ leichten Löslichkeit von Cinchonidinoxalat in solcher Lösung:

2 gr Chininsulfat cryst. werden in einem kleinen tarirten Kolben in 55 ccm destillirtem Wasser in der Siedehitze aufgelöst und 0,5 g neutrales krystallisirtes Kaliumoxalat in 5 ccm destillirtem Wasser aufgelöst unter Umschütteln zugefügt. Es wird sodann so viel Wasser zugegeben, dass der Kolbeninhalt 62,5 g wiegt (d. h. das verdampfte Wasser wird ersetzt, so dass auf das Ganze 60 ccm Flüssigkeit kommen). Man stellt den Kolben eine halbe Stunde lang zur Abkühlung in Wasser von 20° C., wobei man ab und zu umschüttelt. Hierauf wird abfiltrirt. Falls das Filtrat beim Vermischen mit einem Tropfen officineller Natronlauge klar bleibt, so enthält das untersuchte Chininsulfat weniger als 1 Proc. Cinchonidinsulfat. Bei Anwesenheit von 1 Proc. Cinchonidinsulfat oder mehr in dem untersuchten Sulfate entsteht hierbei eine Trübung oder ein Niederschlag von Cinchonidin. purum.

Quantitative Cinchonidinbestimmung.

Es wird hierbei genau in den oben erwähnten Verhältnissen verfahren, indem ein aliquoter Theil des Filtrats mit Natronlauge ausgefällt und das präcipitirte Cinchonidin. purum gesammelt wird. Es empfiehlt sich, zu einer solchen Untersuchung 5 g Chininsulfat zu nehmen.

Da eine gewisse Menge von Cinchonidin in der alkalischen Lauge gelöst bleibt und da ferner nicht chemisch reines Chininoxalat auskrystallisirt, sondern dasselbe stets geringe Cinchonidinmengen mit sich reisst, so ist zu dem gefundenen Cinchonidin. purum eine Correction hinzuzufügen, welche diese beiden Faktoren compensirt. Durch eine grössere Anzahl von Versuchen mit Gemischen reiner Materialien ermittelte ich diese Correction

für je 100 ccm ursprünglich verwendeter Lösung

zu 0,040 g Cinchonidin. purum.

Ferner empfiehlt es sich, die Untersuchung eines Chininsulfates, dessen Cinchonidingehalt als über 4 Proc. betragend ermittelt wurde, nochmals in verdünnterer Lösung (1 Sulfat : 50 Wasser) zu wiederholen, da, wie ich ausdrücklich betone, diese Methode sich nur zur Bestimmung kleiner Cinchonidinmengen im Chininsulfate eignet und bei grösserem Cinchonidingehalte in grösserer Verdünnung ausgeführt werden muss.

Man erhält auf diese Weise bei $1\frac{1}{2}$ Proc. bis gegen 10 Proc. Cinchonidingehalt im Chininsulfate ziemlich befriedigende Resultate, von 10 Proc. ab werden dieselben schon etwas zu niedrig.

Man verfährt in folgender Weise:

5 g Chininsulfat werden in einen tarirten Kolben gebracht und in 145 ccm dest. Wasser (resp. 245 ccm Wasser, wenn man in der Concentration 1 : 50 arbeiten will) in der Siedehitze aufgelöst. Hierzu fügt man unter Umschütteln 1,25 g krystallisirtes Kaliumoxalat, gelöst in 5 ccm Wasser. Hierauf bringt man den Inhalt des Kolbens auf 156,25 g (resp. 256,25 g), stellt den Kolben eine halbe Stunde lang unter bisweiligem Umschütteln in ein Wasserbad von 20° C., filtrirt ab, setzt zu 100 ccm (resp. 166,6 ccm) des Filtrats — entsprechend $\frac{2}{3}$ des Ganzen — 10 Tropfen officineller Natronlösung, erwärmt zur Beschleunigung der Cinchonidinausscheidung gelinde in einem Wasserbade. Lässt hierauf ca. 12 Stunden lang stehen, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht denselben mit wenig Wasser aus, trocknet ihn und bestimmt dessen Gewicht. Zu dem ermittelten Gewichte wird die Correction

0,040 (resp. 0,066) hinzugefügt.

Diese Summe S wird mit

$\frac{3}{2} \times 1{,}167 = 1{,}750$ multiplicirt

und ergiebt das in den untersuchten 5 g Chininsulfat enthaltene wasserfreie Cinchonidinsulfat.

Durch Multiplication von S mit 35 erhält man direct den Procentgehalt des untersuchten Sulfates an wasserfreiem Cinchonidinsulfat. (Siehe Beispiele S. 71.)

Der letzte Versuch, bei welchem der Cinchonidingehalt des Gemenges 10 Proc. übersteigt (er beträgt von 4,272 g angewandtem wasserfreiem Cinchonidinsulfat = 10,98 Proc.), zeigt deutlich, dass aus Gemischen, die über 10 Proc. Cinchonidin enthalten, mit dieser Methode und der angeführten Correction zu niedrige Zahlen für Cinchonidin enthalten werden. —

Ich versuchte auch, um die quantitative Cinchonidinbestimmung noch einfacher zu gestalten, das in dem Filtrate anwesende Cinchonidin mittelst Salmiakgeist zu titriren. Es ist dies jedoch nicht zweckmässig, da verschiedene Ammoniakmengen verbraucht werden, je nachdem man den Salmiakgeist langsam oder rasch zufliessen lässt. Die klare Ammoniaklösung ergiebt ausserdem bei einigem Stehen in verschlossenem Glase wieder Cinchonidin. purum-Aus-

Beispiele.

Zur Probe verwendete Sulfate	Procentgehalt des verwendeten Sulfates an wasserfreiem Cinchonidinsulfat	Concentration des Versuches	Gefundenes Cinchonidin. purum aus $^2/_3$ des Filtrates	Gefundenes Cinchonidin. purum + Correction (S)	$S \times 1,750$ = gefundenes wasserfreies Cinchonidinsulfat	$S \times 35$ = gefundener Procentgehalt des Sulfates an wasser-, freiem Cinchonidin
4,900 g chemisch reines Chininsulfat, 0,100 g Cinchonidinsulfat, (enthalt. 0,094 g Cinchonidinsulf. wasserfrei)	1,88	150	0,013	0,053	0,093	1,85
4,850 g chemisch reines Chininsulfat, 0,150 g Cinchonidinsulfat, (enthalt. 0,140 g Cinchonidinsulf. wasserfrei)	2,80	150	0,038	0,078	0,136	2,73
4,800 g chemisch reines Chininsulfat, 0,200 g Cinchonidinsulfat, (enthalt. 0,187 g Cinchonidinsulf. wasserfrei)	3,74	150	0,066	0,106	1,185	3,71
4,750 g chemisch reines Chininsulfat, 0,250 g Cinchonidinsulfat, (enthalt. 0,234 g Cinchonidinsulf. wasserfrei)	4,68	250	0,064	0,130	0,227	4,55
4,650 g chemisch reines Chininsulfat, 0,350 g Cinchonidinsulfat, (enthalt. 0,328 g Cinchonidinsulf. wasserfrei)	6,56	250	0,110	0,176	0,308	6,16
4,500 g chemisch reines Chininsulfat, 0,500 g Cinchonidinsulfat, (enthalt. 0,469 g Cinchonidinsulf. wasserfrei)	9,38	250	{0,164 {0,176	{0,230 {0,242	{0,402 {0,423	{8,05 {8,47

scheidung. Ich möchte mir jedoch das Vorrecht der Ausarbeitung einer anderen Titrirmethode für das im Filtrate enthaltene Cinchonidin reserviren. —

Die oben aufgeführte Chininprüfungsmethode mittelst Oxalatscheidung ist qualitativ bequem und mit einfachen Hülfsmitteln in einer Stunde auszuführen. Sie hat den Vortheil, kleine Cinchonidinmengen in unzweideutiger Reaction anzuzeigen.

Die quantitative Bestimmung kann vom Abende zum Morgen ausgeführt werden. Ausserdem zeigt die Probe kleine Conchinin-(Chinidin) und Cinchoninsulfatbeimengungen qualitativ und quantitativ in derselben scharfen Weise an, wie Cinchonidinsulfat. (Ich bemerke, dass für die Conchinin (Chinidin)- und Cinchoninbestimmung die Verhältnisse noch günstiger liegen, wie für die Cinchonidinbestimmung, da das ausfallende Chininoxalat kein Conchinin- und Cinchoninoxalat mit sich reisst.) Ich zögere somit nicht, diese Probe für den allgemeinen Gebrauch anzuempfehlen.

Zur Prüfung der Alkalibicarbonate auf Alkalimonocarbonat.

Von E. Kuhlmann, Apotheker in Kiel.

Im neuen chemischen Laboratorium zu Kiel wurden Versuche gemacht, um in den Alkalibicarbonaten des Handels einen Gehalt an Alkalimonocarbonat nachzuweisen. Die Versuche gingen aus von der Löslichkeit organischer Farbstoffe mit Säure-Charakter in Alkalimonocarbonaten und deren Unlöslichkeit in Bicarbonaten.

Alizarin löst sich mit purpurrother Farbe in Alkalimonocarbonaten. Da dies aber nur in concentrirten Lösungen der Fall ist, kann Alizarin nur zur Unterscheidung von Alkalimono- und -Bicarbonaten dienen.

Das den Verhältnissen des Handels am besten entsprechende Reagens ist die Rosolsäure. Eine concentrirte Lösung von reinem Natriumbicarbonat, mit einem Körnchen Rosolsäure versetzt, bleibt selbst nach viertelstündigem Stehen absolut farblos. Enthält das Bicarbonat 1 — 4 Proc. Monocarbonat, so tritt nach wenigen Augenblicken Rosafärbung ein. Bei einem Mehrgehalt an Monocarbonat tritt diese Färbung sofort ein und geht alsbald in Purpurroth über. Von sechs aus Apotheken und Drogenhandlungen bezogenen Salzen färbten sich drei, als Natr. bicarb. angl. bezeichnete, sofort rosa,

bald dunkler werdend; die drei andern, als Natr. bicarb. purum bezeichneten, erschienen erst nach einigen Minuten schwach rosa gefärbt, während ein frisch bereitetes und an der Luft getrocknetes Salz auch nach längerem Stehen farblos blieb. Beim Kaliumbicarbonat ist infolge der leichtern Löslichkeit desselben das Reagens empfindlicher. Als empfindliches Reagens mag das Phenolphtaleïn erwähnt sein. Schon Vielhaber (Arch. d. Pharm. 1878. Bd. 213. S. 410), Warder (Americ. Chem. 1881. March., Wagner's Jahrb. 1881, S. 244 u. 255) und Flückiger (Arch. d. Pharm. 1884. Bd. 222. S. 605) weisen in ihren Arbeiten über die Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator darauf hin, dass es ohne Einfluss auf Bicarbonate ist, mit Monocarbonaten aber die bekannte Rothfärbung zeigt. Setzt man zu 1 ccm der von der Ph. Germ. vorgeschriebenen Lösung des Phenolphtaleïn einige Tropfen einer Lösung von Alkalibicarbonat (1 : 50), so tritt keine Rothfärbung auf. Deutlich wahrnehmbar wird aber diese hervorgerufen, wenn das Alkalicarbonat mehr als 0,23 Proc. Monocarbonat enthält. Diese Reaction dürfte für die Verhältnisse des Handels wohl zu empfindlich sein.

Zur Safranverfälschung.

Von Dr. Niederstadt in Hamburg.

In den meisten Lehrbüchern ist die Notiz enthalten, dass der Safran mit anderen Blüthentheilen, den Staubfäden von Crocus vernus, verfälscht sei. Ich habe weder irgend welche fremde Blüthentheile darin gefunden, noch habe ich Fleischfaser, wie auch die Angabe lautet, darin entdeckt.

Meine Untersuchungen erstreckten sich auf prima reinsten Safran von Frankreich (Orléans) stammend, durch ein en gros Drogengeschäft bezogen. Derselbe enthält

5,84 Proc. mineralische Theile,
14,00 „ Wasser.

Die Verfälschung des Safran liegt bei den hier untersuchten Mustern im Aschengehalt und der höheren Feuchtigkeit.

Es wurden ferner untersucht Safran von Barcelona prima Qualität, vom Drogenhause wurde derselbe als rein verkauft. Die Untersuchung ergab: 10,30 Proc. Asche und 16,70 Proc. Wasser. Die Verfälschung des Crocus mit Chlornatrium betrug auf die Asche

berechnet 10,19 Proc. Kochsalz, auf den Crocus berechnet 1,546 Proc. Kochsalz, während der beste unverfälschte Crocus nur 0,058 Proc. Kochsalz auf den Crocus berechnet enthält.

Spült man den Safran mit Wasser häufig ab, so fällt Sandelholzpulver zu Boden und ist mikroskopisch festzusellen.

Die nächstfolgenden Proben, welche beanstandet wurden, stammen ebenfalls aus Barcelona. Sie enthielten

1) 14,65 Proc. mineralische Bestandtheile,
15,80 „ Wasser.
2) 13,80 Proc. mineralische Bestandtheile,
19,80 „ Wasser.
3) 14,90 Proc. mineralische Bestandtheile,
17,60 „ Wasser.

Es sind also ca. 4 Proc. Wasser mehr in den zu beanstandenden Mustern Safran, als in dem besten Orléans-Muster gefunden.

Eine weitere Verfälschung des Crocus lag in der Behandlung desselben mit Glycerin; letzteres giebt sich durch Anhaften an Fliesspapier, durch seine schmierige, klebrige Beschaffenheit, sobald man es zwischen die Finger bringt, und durch seine dicke Consistenz als solches zu erkennen.

Wird der gefälschte Crocus mit Wasser öfters abgespült und lässt man das Abwaschwasser längere Zeit stehen, so scheiden sich feine mikroskopische Nädelchen von Sandelholzpulver aus, welches sich als solches durch die andere Zellenbildung unter dem Mikroskop erwies.

Die minderwerthigen Sorten des Safran geben mit concentrirter Schwefelsäure behandelt nur eine schwach blaue Färbung, welche durch den verhältnissmässig geringen Gehalt an reinem Safran bedingt wird.

Eine Verfälschung des Safran durch Honig ist schwer nachweisbar, da derselbe allein schon 15,30 Proc. Zucker enthält; ich habe in dem besten Crocus nur 13 Proc. Zucker nachweisen können.

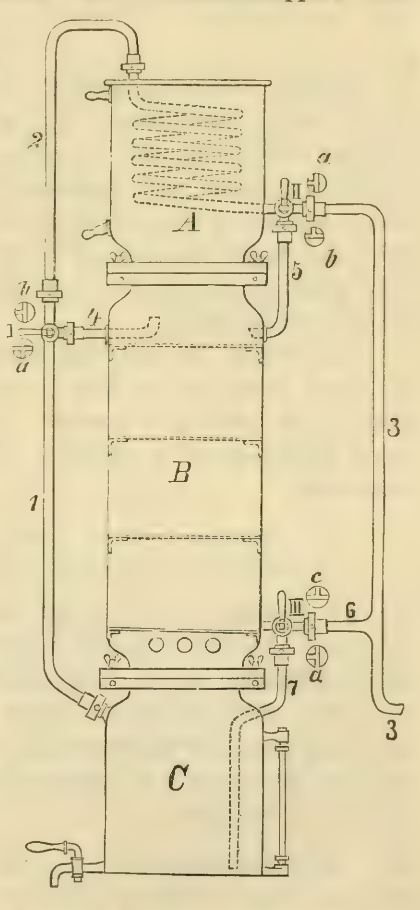
Ein neuer Extractionsapparat.

Von Dr. L. Lewin, Docent der Pharmakologie an der Universität Berlin.

Die mir bekannten Extractionsapparate leiden insgesammt an dem Fehler, entweder nur heisse oder kalte Extraction zu gestatten. Nur wenige von ihnen erlauben durch kleine Veränderungen, besondere Hahnstellung etc. das Extractionsmittel wiederzugewinnen, und

meistens ist die Zerlegbarkeit der Apparate mit Schwierigkeiten verknüpft und deswegen eine leichte und gründliche Reinigung nicht möglich.

Ich habe deswegen in Gemeinschaft mit der Firma Gustav Christ vorm. Christ & Schalles[1] den nachfolgend abgebildeten continuirlich arbeitenden Extractions- und Destillationsapparat construirt, der nach meinen bisherigen Versuchen wirklich das zu leisten im Stande ist, was ich von einem solchen Apparat soeben gefordert habe, nämlich:



1) Continuirliche Extraction mit heissen Extractionsmitteln,

2) Continuirliche Extraction mit abgekühlten Extractionsmitteln,

3) Wiedergewinnung des verwandten Extractionsmittels aus dem fertigen Extract durch directe Destillation.

Der ganze Apparat besteht der Hauptsache nach aus drei leicht auseinanderzunehmenden Theilen:

C, der kupfernen, verzinnten Blase,

B, dem kupfernen Extractionscylinder, der nicht mit seinem Boden auf der Blase aufsteht, sondern, wie es die Zeichnung darthut, an seinem unteren Ende einen in der Wand durchbrochenen, mit der Aussenluft communicirenden Hohlraum besitzt. Im Extractionscylinder befinden sich drei leicht herausnehmbare Siebböden, welche die zu extrahirenden Massen zu tragen haben. Der schräg geneigte feste Boden des Cylinders schliesst den

---

1) Berlin, Schmidstrasse 33.

Sammelraum für das Extract ab. Der darunter befindliche Hohlraum sorgt für genügendes Kühlhalten dieses Bodens.

A, dem Kühler.

Der ganze Apparat hängt in einem sicheren, gut auslegenden Dreifusse.

I. Continuirliche Extraction mit heissen Extractionsmitteln.

Hierbei treten die Dämpfe derselben aus der Blase *C* in das Rohr 1 und gelangen durch den Dreiwegehahn I in seiner Stellung *a* durch Rohr 4 in den Extractionscylinder *B*, durchdringen das Extractionsmaterial und condensiren sich. Das beladene Extractionsmittel gelangt in den untersten Sammelraum des Extractionscylinders, und fliesst von hier durch den Dreiwegehahn III in der Stellung *a* durch Rohr 7 wieder in die Blase, um diesen Weg beliebig oft zurückzulegen.

Um etwaige zu hohe Spannung im Apparate zu verhüten, ist bei dieser Operation das Rohr 2 abgeschraubt, und dem Dreiwegehahn II die Stellung *a* gegeben. So wird den Dämpfen der Weg in die Kühlschlange *A* gestattet. Dieselbe bildet somit ein Sicherheitsventil.

II. Continuirliche Extraction mit abgekühlten Extractionsmitteln.

Die Dämpfe treten aus der Blase *C* in das Rohr 1 und gelangen durch den Dreiwegehahn I in der Stellung *b* durch Rohr 2 in die Kühlschlange *A*, von hier als Flüssigkeit durch den Dreiwegehahn II in seiner Stellung *a* in den Extractionscylinder, durchdringt und laugt das Extractionsmaterial aus, gelangt in den Sammelraum und von hier durch den Dreiwegehahn III in der Stellung *a* durch Rohr 7 in die Blase *C*.

III. Wiedergewinnung des verwendeten Extractionsmittels aus dem fertigen Extract durch directe Destillation.

Die Dämpfe gelangen aus der Blase *C* in Rohr 1, den Dreiwegehahn I in der Stellung *b*, durch Rohr 2 in die Kühlschlange *A*, den Dreiwegehahn II in der Stellung *b* in das durch Verschraubung beliebig zu verlängernde Abflussrohr 3.

Es gestattet ferner der Dreiwegehahn III in seiner Stellung *c* zu jeder Zeit das Extract durch Rohr 6 und 3 aufzufangen.

Ausserdem ist ein Nachfüllen des Extractionsmittels nach Entfernung des Rohrs 2 durch den Dreiwegehahn I in seiner Stellung *b* jederzeit möglich.

Die Erwärmung der Blase *C* kann direct geschehen, wie ich es bisher auch beim Angefülltsein derselben mit Aether gemacht habe, oder mittelst Dampfes. Ein Dampfmantel lässt sich leicht umlegen.

Sämmtliche Rohrverschraubungen sind leicht zu befestigen und leicht lösbar. Die Raumverhältnisse der Gefässe sind nach Belieben wählbar. Für meine Untersuchungen habe ich anfangs das Raumverhältniss der Blase zum Extractionscylinder und zum Kühlgefäss wie ca. 2 : 4 : 2 gestalten, jetzt aber den Kühler vergrössern lassen, so dass die Verhältnisszahlen ca. 2 : 4 : 3 betragen.

Zum Schlusse kann ich nicht hervorzuheben unterlassen, mit welchem grossen persönlichen Interesse und Eifer die Firma Gustav Christ sich der Aufgabe der Herstellung dieses Apparates unterzogen hat.

B. Monatsbericht.

Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspflege.

Wasser. — Zur Bestimmung der Nitrate im Wasser empfiehlt Sydney Harvey eine in 16jähriger Praxis geprüfte und zuverlässig gefundene Methode. Man nimmt 70 cc des zu untersuchenden Wassers, 30 cc 10procent. Natronlauge und ein Blättchen Aluminium im Gewicht von ungefähr 0,75 gr. Das so beschickte Gläschen wird mit einem Gummipfropfen verschlossen, in welchem sich eine mit Glasperlen gefüllte Röhre als Aufsatz befindet und der Apparat unter eine Glasglocke gestellt. Nachdem die Reaction beendet lässt man 3—4 Stunden absitzen, giesst einen Theil der klaren Flüssigkeit ab, verdünnt denselben in geeigneter Weise und bestimmt das gebildete Ammoniak colorimetrisch. Da in jeder Natronlauge Spuren von NH^3 enthalten sind, so ist es vortheilhaft, sich eine grössere Menge von 10procent. Natronlauge herzustellen, in ihr die Menge des NH^3 ein für allemal festzustellen und bei der Berechnung der Analysen in Abzug zu bringen. (*Durch Rep. f. anal. Chem. 86, 624.*)

W. Hesse hat Versuche zur Wasserfiltration mit neuen Thon- und Asbestfiltern angestellt und bediente sich dazu sowohl hohen (0,7—2,8 Atm.) als auch niedrigen (ca. 1 m Wassersäule) Druckes. Die Asbestapparate bestanden im wesentlichen aus zwei mit feiner Drahtgaze überzogenen starken planen und runden Siebplatten, zwischen welchen durch eine Schraubvorrichtung der im feuchten gequollenen Zustande eingetragene Asbest, gewöhnlich im Schraubstocke unter Benutzung eines Hebels zusammengepresst wurde. Der Rand der Siebplatten blieb, zur Vermeidung seitlichen Durchtretens von Keimen, solid. Von Thonzellen wurden ausser dem Chamber-

land'schen Fabrikate diejenigen der Firma Eugen Hülsmann in Altenbach bei Wurzen benutzt, welche bei grösster Festigkeit die grösste Durchlässigkeit besassen.

Während richtig besorgte Asbestfilter stets dauernd keimfrei filtrirten, war dies bei den Thonzellen, namentlich den Chamberland'schen keineswegs der Fall. Nichtsdestoweniger glaubt Hesse aus zwei Gründen die Thonfilter als den Asbestfiltern gleichwerthig hinstellen zu dürfen: 1) Weil die Ergebnisse der Versuche mit Thonzellen — abgesehen von ihrem Verhalten den Wasserkeimen gegenüber — in physikalischer Hinsicht ausserordentlich interessant waren und 2) weil es nicht zweifelhaft ist, dass es der Technik in kürzester Zeit gelingen wird, zuverlässig dauernd keimdichte Thonzellen in Masse herzustellen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass sich zur Herstellung von Hausfiltern sowohl comprimirter Asbest als Thonzellen vorzüglich eignen. Bei hohem Druck wird ein kleiner handlicher mehrkammeriger Asbestapparat am besten wirken, der je nach der Beschaffenheit des Wassers eher oder später neu mit Filterstoff zu beschicken ist. Behufs Filtration unter niedrigem Drucke erscheint die Aufstellung grösser stabiler Thonzellenapparate am vortheilhaftesten. Als sehr vortheilhaft wird es sich vielleicht herausstellen, das Wasser für das keimdichte Filter in einem der gebräuchlichen besseren Filter, z. B. dem von Arnold & Schirmer in Berlin hergestellten Patentschnellfilter (System Piefke), das nöthigenfalls täglich regenerirt wird, vorzufiltriren. (*Durch Chem. Central-Blatt 86, 777.*)

Auch Plagge behandelt das gleiche Thema. Für die vornehmste Aufgabe der Filtration hält P., das Wasser von Infectionsstoffen zu befreien und will demnach, da die uns bekannten, und vermuthlich auch die unbekannten Infectionsstoffe der Mehrzahl nach aus Bakterien bestehen, die Leistungsfähigkeit eines Filters wesentlich danach beurtheilt wissen, was es in der Abhaltung der im Wasser enthaltenen Bakterien zu leisten vermag. Ein anderes Kriterium für die Wirksamkeit der Filtration gebe es nicht. Eine Unterscheidung in pathogene und nicht pathogene Arten komme hierbei zunächst nicht in Betracht; denn es liege kein Grund vor, anzunehmen, dass ein Filter, welches nicht pathogene Keime passiren lasse, die Infectionsstoffe zerstören oder zurückhalten werde; wohl aber sei umgekehrt der Schluss erlaubt, dass ein Filter, welches alle übrigen Bakterien zurückhalte, auch gegen die Infectionsstoffe einen sicheren Schutz gewähre.

Es ergab sich nun, dass die Mehrzahl der üblichen Hausfilter, speciell solche aus Eisenschwamm, Kohle, Stein, Kies, Cellulose (Papier), diese Forderung keineswegs erfüllen, dass es ferner unter Umständen zu einer erheblichen Vermehrung der Organismen im Filterkörper komme. Das Filtrat ist alsdann 100—1000fach reicher an Keimen, als das Wasser vor der Filtration. Versuche mit Typhus- und Cholerabacillen erwiesen, dass derartige insufficiente Filter auch diese Infectionsstoffe ungehindert passiren liessen.

Günstiger waren die Resultate mit Thon- und Asbestfiltern verschiedener Construction, welche in der That eine Zeitlang völlig keimfreies Wasser zu liefern im Stande sind. Diese anerkennenswerthe Leistung erwies sich indess als vorübergehend. Wenn Hesse im comprimirten Asbest und in Thonzellen von besonderer Dichtigkeit ein dauernd keimfrei filtrirendes Material gefunden haben will, so sind für die Praxis bestimmte Apparate der Art bisher nicht construirt worden.

Trotz dieser, zum Theil negativen Resultate muss es als erfreulich bezeichnet werden, dass wir uns im Besitz einer zuverlässigen Prüfungsmethode für Filter befinden und im Stande sind, eine Anzahl unbrauchbarer und eventuell sogar schädlicher Constructionen zu beseitigen. (*Tageb. d. 59. Naturf.-Vers. Berlin 86. 323.*)

Mehl- und Mehlproducte. — Ueber die Gesundheitsschädlichkeit des „blauen Brodes" berichtet K. B. Lehmann. Wie derselbe vor einiger Zeit näher untersucht und veröffentlicht hat (s. Arch. 86, 677) bildet eine Verunreini-

gung des Getreides mit den Samen von Melampyrum und Rhinanthus die einzige Ursache einer Blau- bis Violettfärbung des Brotes in unseren Gegenden. Er recapitulirt kurz den chemischen und mikroskopischen Nachweis der Rinanthaceen-Samenbeimischung und berichtet, dass ein Kaninchen in 4 Tagen 1238 g frisches Rinanthuskraut mit halbreifen Früchten ohne jeden Schaden verzehrt, und dass er selbst zweimal 10 g und einmal 35 g Rinanthusamen, zu Brod verbacken, ohne jede Gesundheitsstörung genossen habe. Das blaue Brot ist also nur schädlich, wenn es neben Rhinanthaceensamen noch andere, giftige Samen enthält (Agrostemma, Lolium, Secale cornutum etc), dennoch aber stets vom Verkaufe auszuschliessen, als aus minderwerthigem, schlechtgereinigten Getreide hergestellt. (*Tageblatt der 59. Naturf.-Vers. Berlin 86, 435.*)

Es besteht der Verdacht, dass Mehlproducte wie Nudeln, Graupen, Makaroni, mit Pikrinsäure gefärbt werden. Obgleich sich dieser Stoff schon seines bittern Geschmackes wegen nicht zu diesem Zwecke eignet, und daher dessen Verwendung unwahrscheinlich ist, so könnte es doch der Zufall fügen, dass einmal statt des in der Praxis angewandten Binitrokresol (Viktoriagelb) durch Unvorsichtigkeit Pikrinsäure in Anwendung kommt. Zur Erkennung dieser beiden Farbstoffe empfiehlt H. Fleck folgendes Verfahren: Das gefärbte Mehlproduct wird entsprechend zerkleinert, mit Alkohol extrahirt, die Farbstofflösung filtrirt, das Filtrat verdampft und das Extract vorsichtig gekostet. Bitterer Geschmack lässt Pikrinsäure vermuthen. Man erwärmt das Extract einige Minuten unter Zusatz von einigen Grammen reiner Salzsäure (10procentig), lässt dann erkalten und legt ein Stückchen Zink in die Abdampfschale. Durch die Salzsäure wird Pikrinsäure sofort, Binitrokresol nach einigen Minuten entfärbt. In dem Maasse, als die Salzsäure gebunden wird, zeigt sich nun bisweilen schon nach einer halben Stunde, spätestens nach 2 Stunden der Inhalt des Schälchens schön blau bei Gegenwart von Pikrinsäure, oder hell blutroth gefärbt bei Anwesenheit von Binitrokresol. (*Rep. f. analyt. Chem. 86, 649.*)

Cacao. — P. Soltsien macht eine Mittheilung über Prüfung von Cacaopräparaten auf fremde Stärke. Die Eigenschaften der Cacaostärke werden in den Lehrbüchern der Nahrungsmittelchemie gewöhnlich als ganz abweichend von denjenigen anderer Stärkearten beschrieben. Man findet über die Cacaostärke etwa Folgendes gesagt: „Dieselbe giebt mit Jod nur selten die reine Blaufärbung anderer Stärkearten, sondern gewöhnlich nur schwache violette Färbungen; sie löst sich nur schwierig und das nach dem Kochen einer Cacaosorte mit Wasser erhaltene Filtrat wird daher durch Jod kaum verändert.“ In dem bekannten Werk „Die Praxis des Nahrungsmittelchemikers“ von Elsner findet sich der Passus: „Sie (die Cacaostärke) wird beim Kochen mit Wasser nicht eigentlich verkleistert und ist überhaupt schwer in Lösung zu bringen; das Filtrat giebt keine Reaction mit Jod.“ — Auf die Richtigkeit dieser Voraussetzungen gründet sich sogar eine Methode der Prüfung des Cacaos auf fremde Stärke. Es soll zum Nachweis fremder Stärke das fragliche Cacaopräparat mit der zehnfachen Menge Wassers gekocht werden; bei Abwesenheit fremder Stärke soll sich die wässrige Lösung leicht abfiltriren lassen und durch Jodlösung kaum eine violette Färbung annehmen, (Erkaltenlassen des Filtrats nothwendig!) Zusatz fremder Stärke würde veranlassen, dass die Lösung nur schwer filtrirt und mit Jod gebläut würde.

Diese Prüfung giebt, wie in Nachstehendem erläutert werden soll, nur zufällig richtige Resultate, weil die Voraussetzungen, welche dieselbe bedingen, irrige sind. Thatsächlich kann man daher auch von sogenannten löslichen Cacaosorten holländischer wie deutscher Fabrikation nach dieser Methode Filtrate erhalten, die mit genügend Jod sehr dunkele, fast schwarzviolette Färbungen annehmen und beim Verdünnen dunkelviolette Lösungen geben, ohne dass sie fremde Stärke enthielten. Der sicherste Nachweis wird immer der mikroskopische bleiben, so lange nicht etwa eine Stärkeart auf-

gefunden und dem Cacao zugesetzt wird, welche ebenso kleine Körnchen aufweist, wie die Cacaostärke zeigt. Untersuchungen von Cacaopräparaten verschiedener Art, bei welchen sich mikroskopisch zwar keine fremde Stärke nachweisen liess, während unter Umständen mit Jod rein blau färbende Filtrate erhalten wurden, liessen mich auch kurze Zeit in Zweifel; ich glaube nach diesen meinen Beobachtungen auch, dass auf gleichem Wege erhaltene Reactionen schon Chemiker irregeleitet haben können und sie fremde Stärke vermuthen liessen, wo in der That keine solche vorhanden war. Weitere Versuche in dieser Richtung und die glaubwürdige Versicherung eines deutschen Fabrikanten, dessen Fabrikate mir gleichzeitig vorlagen, dass sein Cacao keinen derartigen Zusatz erhalten hätte, besonders aber Untersuchungen von Cacao-Bohnen des Handels führten mich zu folgenden Schlüssen:

Die Cacaostärke färbt sich mit Jod **gerade so intensiv und schön blau wie jede andere.** Sie ist in kochendem Wasser nicht schwierig, sondern verhältnissmässig sogar **sehr leicht löslich.** Die klare Lösung dieses Amylogens wird durch Jod **indigblau** gefärbt.

Um sich von der Richtigkeit dieser Angaben zu überzeugen, kann man folgenden Versuch machen. Man enthülse einige Cacaobohnen, zerkleinere dieselben in einem kalt zu haltenden Porzellanmörser mit Ausguss, verreibe sie mit Zuhilfenahme von Aether (ein Kunstgriff, den ich auch bei hohem Fettgehalt eines vorliegenden Cacaopräparates sehr empfehle!) bis zum Verdunsten desselben zu einem feinen Pulver, reibe dieses allmählich mit kochendem Wasser an, wodurch auch etwa festgedrückte Theile sich loslösen und Alles mit Ausnahme einiger Membranlamellen in einen zarten Schlamm verwandelt wird, gebe diesem etwa eine gute Messerspitze reines Bleioxyd oder frisch gefälltes Bleihydroxyd zu, spüle in eine Abdampfschale und bringe das Gemisch in dieser unter oftmaligem Umrühren zur Trockne. Der Rückstand wird mit kochendem Wasser in ein Kölbchen gespült und kurze Zeit, etwa 5 Minuten, gekocht. Man filtrirt darauf durch ein angefeuchtetes doppeltes Filtrum, womöglich mit Saugvorrichtung. Das Filtrat ist gewöhnlich nicht ganz klar; mit wenig Essigsäure geklärt giebt es mit Jod eine tiefblaue Lösung, deren schöne Farbe durch etwa vorhandenes Jodblei kaum beeinträchtigt wird. Bleioxyd hält eben die Jodreaction **beeinflussende** Substanzen, wie Gerbstoff, Farbstoff, Eiweiss, grossentheils zurück.

Von andern derartigen Mitteln versuchte ich, da die Filtrate vom Bleioxyd so schwierig klar zu erhalten sind, Bleiessig, essigsaures Blei und Kalkhydrat; die Versuche gelangen aber nur bisweilen, da auch die gelöste Cacaostärke, wie andere Amylogene, hierdurch ganz oder theilweise gefällt und zurückgehalten wird. Als geeignetstes Hülfsmittel erwies sich gebrannte Magnesia. Ist der Cacao eben erst enthülst und zeigen die Cotyledonen noch eine eigenthümliche violette Färbung, so ist die Scheidung schwieriger, als wenn man ein älteres Cacaopräparat zu untersuchen hat, dessen Farbstoff schon in Rothbraun verändert ist; anderseits ist letzteres gewöhnlich dextrinhaltiger, da die Dextrinirung beim Rotten des Cacaos wohl nur eine geringere sein wird, als die spätere beim Rösten. Die Dextrinmenge habe ich aber noch nie so bedeutend gefunden, dass die blaue Stärkereaction einer violetten Farbe Platz gemacht hätte. Stärke und Dextrin lassen sich in der wässrigen Lösung durch geeignete Abscheidung mit Alkohol bisweilen auch nebeneinander nachweisen.

Nimmt man nicht zu wenig Magnesia, auf 2 Theile Cacao 1 Theil MgO, so erzielt man nicht nur eine schnell und klar filtrirende Abkochung, sondern man kann nach dem Neutralisiren mit Essigsäure aus solcher Stärkelösung durch Zusatz von 3—4 Theilen Alkohol von 95 Proc. die Stärke ziemlich rein abscheiden. Ein vorheriges Eindampfen ist bei Anwendung der Magnesia nicht nothwendig, der Brei wird nur eine kurze Zeit gekocht. Wendet man genügende Mengen von kochendem Wasser an, so dürften sich

bei der so sehr geringen Löslichkeit der Magnesia Stärke und Dextrin quantitativ extrahiren lassen. Sie wären u. A. dann noch von Theobromin und Salzen zu trennen, und würde eine Ueberführung derselben in der gereinigten Lösung in Zucker und ihre Bestimmung mit Fehling'scher Lösung dann wahrscheinlich ein richtigeres Resultat liefern, als die augenblicklich angewendete Bestimmung der Stärke nach directem Behandeln des Cacaos mit Säure. Diesbezügliche weitere Prüfungen behalte mir noch vor. (*Chem. techn. Central-Anzeiger 86, 777.*)

F. Filsinger beschreibt ein neues Verfahren der Fabrikation von entöltem löslichen Cacaopulver. Setzt man nach dem D. R. P. Nr. 30874 (Inhaber Lobeck & Co., Dresden) Cacaobohnen roh, geröstet, geschält, zerrieben oder sonst irgend wie mechanisch vorbereitet, in geschlossenen Apparaten erhöhter Temperatur und starkem Dampfdruck längere Zeit aus, so geht damit folgende Veränderung vor sich: Zunächst werden die Albuminate in theils wasserlösliche Modificationen übergeführt; die Cacaostärke verwandelt sich in ebenfalls auflösliche Verbindungen, ferner zum Theil in Dextrin und Glycose und die Holzfaser wird, wenn auch nicht nachweisbar chemisch verändert, so doch derartig gelockert und erweicht, dass dadurch die schnelle und vortheilhafte Ausnutzung der von ihr allseitig durchdrungenen Frucht wesentlich erleichtert wird. Besonders auffällig tritt der Einfluss auf die aromatischen Bestandtheile hervor; sie werden kräftig entwickelt und kommen in voller Reinheit und Stärke zur Geltung. Eine ähnliche Einwirkung wie auf die Cacaostärke wird das Dampfverfahren wahrscheinlich auch auf diejenigen Bohnenbestandtheile ausüben, welche man jetzt als „sonstige stickstofffreie Substanzen“ in den Analysenresultaten aufführt.

Das neue Fabrikationsverfahren muss wegen absoluter Ausschliessung aller Chemikalien und in Rücksicht der Güte des Fabrikates als wesentlicher Fortschritt in der Cacao-Industrie bezeichnet werden. (*Chemiker-Zeitung 86, 1431.*)

Dr. Tschirch besprach die verschiedenen Sorten Eichelcacao des Handels, die derselbe einer mikroskopischen und chemischen Analyse unterworfen. Die Resultate ergaben, dass bei der Beurtheilung des Eichelcacao folgende Momente in Betracht kommen:

1) Wurde reiner schalenfreier Cacao verwendet?
2) Wurde derselbe mit Alkalien aufgeschlossen?
3) Ist derselbe entfettet worden?
4) Fand der entsprechende Zusatz von Eichelextract statt?
5) War reines, kleiefreies Weizenmehl zugesetzt worden?
6) War dasselbe einer vorherigen Röstung unterworfen worden?
7) Besitzt das Gemisch einen genügenden Feinheitsgrad, um rasch resorbirt zu werden?
8) Ist das Gemisch frei von anderen Beimengungen?

Den Anforderungen, die der Kliniker an einen guten Eichelcacao stellen muss, entspricht nur ein Präparat, welches unaufgeschlossenen, reinen, schalenfreien Cacao, der genügend entfettet worden war, Eichelextract in einer einem Procentgehalt von ca. 2 Proc. Gerbsäure entsprechenden Menge und gutes geröstetes Weizenmehl, einem ursprünglichen Procentsatz von ca. 53 Proc. Stärke entsprechend enthält und welches in ein staubfreies, gleichmässiges Pulver verwandelt wurde, in dem mit blossem Auge einzelne Körner nicht erkannt werden können.

Diesen Anforderungen entspricht Dr. Michaelis Eichelcacao in jeder Beziehung vollkommen. Auf ihn allein beziehen sich auch die bisher in Deutschland angestellten günstigen klinischen Versuche. Ihm am nächsten steht der dänische Eichelcacao. — Als ungeeignet für den vorliegenden Zweck sind der Richter'sche und der holländische Eichelcacao zu bezeichnen, ersterer wegen seines hohen Rohfasergehaltes, der nicht ausreichenden Röstung des Mehles und der ungenügenden Feinheit, letzterer wegen eines Zusatzes

von Zimmtpulver, Kartoffelstärke sowie groben Weizenmehls, der nicht genügenden Feinheit und ungenügenden Durchmischung, ganz abgesehen von dem Alkaligehalte. (*Tagebl. der 59. Naturf.-Vers. Berlin 86, 422.*)

Milch und Butter. Als werthvolles Material veröffentlicht A. Klinger eine grosse Anzahl Analysen von Stallprobenmilch. Die Stallproben wurden erst dann genommen, wenn vollständig ausgemolken war. Hierauf ist umsomehr zu achten, als vielen Milchproducenten die Thatsache, dass der letzte Theil des Euterinhaltes der fettreichste ist, wohl bekannt ist. — Das specifische Gewicht schwankte von 1,0279—1,038, bei entrahmter Milch von 1,029—1,039, beim Serum (erhalten durch Aufkochen einer gewogenen Menge Milch in einem tarirten Kolben, Coaguliren mit Essigsäure und Ersatz des verdampften Wassers) von 1,026—1,0317, im Mittel 1,028. Wenn die Probe von einer oder wenigen Kühen stammt, ist das nahezu übereinstimmende Gewicht der ganzen und der entrahmten Milch kein sicheres Kriterium einer stattgehabten Entrahmung; in der Regel betrug die Differenz nicht unter 1°, mit Ausnahme von 13 Proben, die nur sehr wenig Rahm abgeschieden hatten. Den niedrigsten Fettgehalt von 2,4 Proc. hatte die Milch einer Kuh 3 Wochen nach dem Kalben, den höchsten von 6,92 Proc. eine Colostrummilch 4 Tage nach dem Kalben. Auch in der Einzelnmilch beträgt der Fettgehalt 3,0—3,97 Proc., nur in 9 Proben blieb er darunter. In 89 Milchproben sank die Trockensubstanz nie bis 11 Proc. herab, nur in 7 Proben betrug sie 11,6—11,89 Proc., bei 40 Proben 12—13 Proc., bei 25 Proben 13,1—14 Proc., im Maximum 15,86 Proc. Die Bestimmung der Asche (0,6—0,83 Proc.), der Phosphorsäure (0,176—0,327) und des Zuckers (2,67 bis 5,67 Proc., polarimetrisch bestimmt) haben nach Verf. für die Beurtheilung keinen praktischen Werth. (*Durch Chemiker-Zeitung 86, Rep. 227.*)

Biedert brachte den Unterschied zwischen den Eiweisskörpern der Menschen- und Kuhmilch zur Sprache. Nach Versuchen seines Assistenten Dr. Schröter, die derselbe zur Feststellung der quantitativen Verhältnisse anstellte, wurden die Mengen der durch successive Füllung entstehenden Körper, und zwar:

I durch Sättigung mit Magnesiumsulfat (Caseïn und Globulin),
II „ Essigsäure im Filtrate von I (Lactalbumin,
III „ Kochen des Filtrates von II (Serumalbumin?),
IV „ Tannin im Filtrate von III (Pepton?)

gefunden in Procenten:

	bei 6 Sorten Menschenmilch	bei 2 Sorten Kuhmilch
für I	0,15—0,71,	2,33—2,58,
„ II	0,08—0,32,	0,4,
„ III	0,02—0,8,	0 oder unwägbare Spuren,
„ IV	0,05—0,32.	0,07—0,12.

Während also in der Menschenmilch Nr. I in seinem höchsten Ansatze nicht einmal die Hälfte sämmtlicher Eiweissstoffe beträgt, macht es in der Kuhmilch sogar das 5fache aller übrigen zusammen aus. Dies zeigt nicht nur einen beträchtlichen Unterschied der Eiweisskörper beider Milcharten gegenüber dem SO^4Mg, sondern einen wesentlichen Unterschied überhaupt an.

Dieser Unterschied zwischen den Eiweisskörpern, welchem Biedert seit lange als den wesentlichen Unterschied von Menschen- und Kuhmilch lehrt, ist wiederholt bestritten worden von Solchen, denen es gelungen war, mit bestimmten Methoden einzelne einander ähnliche Stoffe darzustellen, so neuerdings von Dogiel wieder. Aber wiewohl dieser Autor dann den Unterschied in den Salzgehalt der Milch verlegt, ist es ihm doch nicht gelungen, durch Aenderungen dieses Salzgehaltes eine Fällbarkeit beider Milcharten unter gleichen Bedingungen (Temp.) zu erzielen, und Verdauungsversuche ergaben ihm schliesslich solch enorme Verschiedenheiten zu Gunsten der Menschenmilch, dass eine Verschiedenheit in dem Gesammteiweiss unabweisbar blieb. Ueberhaupt in allen Untersuchungen, bei denen eine Reihe von ähnlichen

Einzelkörpern aus beiden Milcharten gefällt oder abgespalten werden konnten, waren doch regelmässig die Mengen der einzelnen Stoffe in beiden so ausserordentlich verschiedene, dass eine unüberbrückbare Differenz in dem Gesammteiweisskörper der Menschen- und Kuhmilch — nach Biedert's Ansicht der maassgebende Unterschied — als fernerhin unzweifelhaft angesehen werden muss. —

E. Pfeiffer bemerkte hierzu, dass die chemischen Unterschiede zwischen dem oder den Eiweisskörpern der Menschen- und Kuhmilch durch so viele Experimente nachgewiesen und sichergestellt sei, dass ein Zweifel daran heutzutage geradezu absurd erscheinen müsse. Was die von Biedert erwähnte Fällung der Menschenmilch durch SO^4Mg betrifft, so musste Pfeiffer ebenfalls nach zahlreichen Versuchen constatiren, dass eine Fällung der Eiweisskörper der Menschenmilch durch SO^4Mg entweder überhaupt nicht eintritt, oder doch so unvollkommen, dass dieselbe für die Analyse durchaus nicht verwendbar ist. Für die Analyse hält P. den Grundsatz für maassgebend, dass in der Menschenmilch sowohl, als in der Kuhmilch nur ein einheitlicher, in beiden Milcharten aber verschiedener Eiweisskörper enthalten ist, und dass die Trennung dieses einheitlichen Eiweisskörpers in Caseïn, Albumin, Pepton etc. eine durchaus unwissenschaftliche und willkürliche ist. P. bestimmt daher sämmtliche Eiweisskörper en bloc, nach Ritthausen und verweist alle anderen Bestimmungsmethoden in das Bereich des Unerwiesenen und Willkürlichen. Ausser der Menschen- und Kuhmilch enthalten auch noch die Stuten- und Eselinenmilch für diese Milcharten charakteristische und von denen anderer Milcharten verschiedene einheitliche Eiweisskörper (Caseïne). (*Tageblatt der 59. Naturf.-Vers. 86, 279 u. Chemiker-Zeitung 86, 1461.*)

Nach M. Schrodt ist die Soxhlet'sche Methode, durch Nachweis von salpetriger Säure, bezgl. Salpetersäure in der Milch auf Verfälschung derselben mit Brunnenwasser zu schliessen, auch dann anwendbar, wenn die Kühe zuvor mit Salpetersäure haltigen Substanzen gefüttert wurden, indem nach 5tägiger Fütterung unter Zusatz von Futterrüben und Kalisalpeter, in der Milch der Versuchskühe keine der beiden Säuren aufgefunden werden konnten. (*Durch Chemiker-Zeitung 1886, Rep. 234.*)

Auf eine, wenn auch ziemlich unbedeutende, Fehlerquelle bei denjenigen Milchfettbestimmungsmethoden, bei welchen Filtrirpapier in Anwendung gebracht wird, z. B. Adams und Soxhlet, macht P. Vieth aufmerksam. Verf. extrahirte verschiedene Filtrirpapiersorten und erhielt 0,314, 0,295, 0,231 und 0,161 Proc. Aetherextract. (*Durch Chem. Central-Blatt 86, 782.*)

C. G. P. de Laval hat zur raschen Bestimmung des Fettgehaltes der Milch einen Apparat, Laktokrit genannt, construirt und patentiren lassen, dessen Beschreibung ohne Zeichnung nicht verständlich sein würde, weshalb hier nur darauf hingewiesen sein möge. (*Dingler's Pol. Journ. 261, 219.*)

R. W. Moore beschreibt eine Methode der Prüfung der Butter auf Färbung mit gelben Rüben, welche neuerdings öfter vorkommen soll. Während mit Orleans gefärbte Butter den Farbstoff an verdünnte Kalilauge beim Schütteln abgiebt, wird der Farbstoff der Carote durch Kalilauge nicht gelöst. Löst man jedoch das Fett in Schwefelkohlenstoff, fügt Alkohol hinzu, schüttelt stark, lässt absetzen, so trennt sich der Inhalt in zwei Schichten. Die eine besteht aus Schwefelkohlenstoff, welcher das Fett gelöst enthält und tief dunkel gefärbt ist, die andere aus dem farblos gebliebenen Alkohol. Setzt man jedoch einen Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung zu und schüttelt, so bemerkt man, wie der Farbstoff allmählich in die alkoholische Schicht übergeht, während der Schwefelkohlenstoff farblos wird. Natürliche, ungefärbte Butter wird bei diesem Verfahren nicht entfärbt. (*Durch Repert. d. anal. Chem. 86, 599.*)

Fleisch und Fleischproducte. — G. Bodländer veröffentlicht eine Methode zur Analyse der Peptone. Das Verfahren beruht darauf, dass Peptone und Eiweisskörper durch Sättigung ihrer Lösungen mit Ammonsulfat gefällt werden. Wie Verf. erweist, fällt dieses Salz alle hier in Frage kommenden Peptone und zwar nur diese. — 5—10 g der Substanz werden in ca. 300 g Wasser gelöst und mit 5 ccm Essigsäure versetzt. Ein Niederschlag wird auf gewogenem Filter gesammelt, mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Durch Abzug des Gewichts des beim Waschen hinterbleibenden Rückstandes erhält man die Menge des unlöslichen Eiweisses. — Filtrat und Waschwasser werden vereinigt und in zwei gleiche Theile getheilt. Den einen sättigt man in gelinder Wärme mit Natriumsulfat, wobei sich das lösliche Eiweiss bezw. das entsprechende Leimderivat abscheidet. Man sammelt auf gewogenem Filter, wäscht mit essigsäurehaltiger, gesättigter Natriumsulfatlösung, trocknet und wägt. Filter und Niederschlag werden dann verascht, etwas Schwefelsäure zugegeben (um etwa gebildetes Natriumsulfid wieder in Sulfat zu verwandeln), und der Ueberschuss derselben durch Glühen mit Ammoncarbonat verjagt. Das Gewicht des Niederschlags, vermindert um das der Asche, giebt die Menge der löslichen Eiweiss- und Leimstoffe oder des Propeptons. Die andere Hälfte der Flüssigkeit wird kalt mit Ammonsulfat gesättigt, der Niederschlag auf gewogenem Filter mit gesättigter Ammonsulfatlösung gewaschen, getrocknet und gewogen. Dann löst man ihn wieder und bestimmt die Menge des beigemengten Ammonsulfats durch Fällen mit Chlorbaryum. Zieht man seine Menge und die des Propeptons von der des gesammten Niederschlags ab, so erhält man das Mesopepton. (*Durch Chemiker-Zeitung. 86. Rep. 216.*)

Nauwerck berichtet über die Erkrankung von 10 Personen nach dem Genuss von Würsten, welche aus angeblich gesunden Schweinen 12 Tage zuvor bereitet und 24 Stunden darauf in den Rauch gebracht wurden. Zwei der erkrankten Personen starben. Die im Tübinger Laboratorium von Ehrenberg vorgenommene Untersuchung der Würste ergab die Abwesenheit metallischer Gifte. Dagegen wurden Leichenalkaloïde oder Fäulnissbasen nachgewiesen, wie sich dieselben unter Mitwirkung von Spaltpilzen bei der Eiweissfäulniss bilden. Verf. fand in den beschlagnahmten Würsten einen Bacillus und zwei Mikrokokken, von denen die beiden letzteren indess so langsam wachsen, dass sie an dem Fäulnissprocess nicht wesentlich betheiligt sein konnten. Der Bacillus dagegen wächst auf verschiedenem Nährboden, besonders auf Kartoffeln, bei Zimmertemperatur und bei Körperwärme sehr schnell. Kaninchen starben, wenn der Bacillus in grösserer Menge in das Blut eingeführt wurde, nach 12 Stunden. — Verf. empfiehlt zur Vorsorge, die zur Herstellung der Wurst dienenden Därme sorgfältig zu reinigen und zu desinficiren und die Würste behufs Tödtung etwaiger Spaltpilze gründlich zu kochen. (*Durch Chemiker-Zeitung 86, Rep. 234.*)

Wein. J. Moritz veröffentlicht die Analysen von drei weiteren alten Weinen der Jahrgänge 1748, 1783 und 1862, welche wie die früher analysirten (s. Archiv 86, 679), gleichfalls aus dem Weingute des Barons v. Zwierlein in Geisenheim stammten. Zugleich giebt er eine Zusammenstellung der neueren Analysen von alten Weinen (siehe S. 85), in welche auch die von Moritz neuerdings analysirten aufgenommen sind. Aus dieser Tabelle ergiebt sich, dass alte Weine, namentlich wenn sie im Fass lagern, sich auszeichnen durch einen hohen Gehalt an Glycerin, Extract und Säuren, während der Alkoholgehalt verhältnissmässig gering erscheint. Das Verhältniss von Alkohol zu Glycerin für die in der Tabelle aufgeführten 11 Weine berechnet sich wie folgt:

Alkohol = 100.

	Nr. 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Glycerin	12,42	11,77	32,5	9,52	13,0	11,4	19,0	19,66	25,7	15,4	10,7.

Gramm in 100 ccm Wein	1653er Rüdesheimer Rose. Analysirt durch Winkelmann	1726er Hochheimer Apostel. Analysirt durch Winkelmann	1783er Oestricher.	1728er Hofleisten.	1728er	1811er	1748er	1783er	1804er	1857er	1862er Geisenheimer Altbauer.
			Analysirt durch E. Borgmann		Rüdesheimer Berg Orléans. Analysirt durch W. Thomas		Geisenheimer Rothenberg.		Geisenheimer.		
							Analysirt durch J. Moritz				
Alkohol	8,05	8,66	2,83	9,56	8,786	7,896	7,5	7,8	6,7	9,14	10,4
Glycerin	1,00	1,62	0,92	0,91	1,143	0,902	1,426	1,534	1,724	1,41	1,116
Extract	4,01	4,32	3,26	2,64	3,512	2,926	4,586	4,223	3,862	2,3	2,902
Mineralstoffe . .	0,31	0,31	0,31	0,27	0,286	0,262	0,292	0,280	0,286	0,169	0,204
Phosphorsäure . .	0,08	0,07	0,057	0,036	—	—	0,083	0,077	0,062	0,042	0,059
Gesammtsäure als $C^4H^6O^6$ berechnet	1,39	1,56	0,94	0,74	0,682	0,675	1,5	1,47	1,29	0,63	0,66
Fixe Säure . . .	—	—	—	0,59	—	—	0,7	0,825	0,78	0,315	0,33
Flüchtige Säure .	—	—	—	0,15	—	—	0,64	0,516	0,408	0,252	0,264
Freie Weinsäure .	—	—	—	—	—	—	0,297	0,27	0,615	0,282	0,156
Weinstein . . .	—	—	0,101	0,14	0,116	0,169	0,256	0,210	0,278	0,218	0,169
Polarisation . . .	—	—	—	± 0	± 0	± 0	± 0	± 0	± 0	± 0	± 0
Schwefelsäure . .	—	—	—	0,048	Spec. Gew. bei 15° C. 0,9976	Spec. Gew. bei 15° C. 0,9973	—	—	—	—	—

Hieraus folgt, dass das gewöhnlich angenommene Maximalverhältniss von 14 Glycerin zu 100 Alkohol bei alten und zwar sicher reinen Weinen nicht selten überschritten wird. Man ist daher bei solchen Weinen noch nicht berechtigt, auf Grund eines höheren Glyceringehaltes auf einen Glycerinzusatz zu schliessen. (*Chemiker-Zeitung, 86, 1370.*)

J. Holtermann do Rego veröffentlicht mehrere Methoden zum Nachweis von Theerfarbstoffen, namentlich Säurefarbstoffen im Weine. Die erste modificirt das Girard'sche Verfahren insofern, als das nach derselben erhaltene Filtrat nicht alkalisch, sondern sauer reagiren soll: 10 ccm Wein werden mit 5procentiger Kalilauge bis zur schwach sauren Reaction versetzt, dann fügt man eine gesättigte Lösung von sauer reagirendem essigsauren Quecksilberoxyd zu, bis zur grünlichen Färbung und filtrirt. Bei reinem Weine verschwindet eine gelbliche Färbung des Filtrats auf Zusatz von HCl zum Theil, bei mit Säurefarbstoffen hingegen nimmt die Intensität der Färbung des gefärbt durchlaufenden Filtrats auf Zusatz von HCl zu. Diese Methode ist indess nur für grössere Mengen rother Farbstoffe mit Sicherheit anwendbar.

Die zweite Methode ist von so ausserordentlicher Empfindlichkeit, dass von stark gefärbten portugiesischen Weinen (von denen einzelne mit 10 Th. Wasser verdünnt noch stärker gefärbt erscheinen als gew. Bordeaux) nur ca. 5 Tropfen, von den meisten künstlich gefärbten, sowie gew. Bordeauxweinen bis zu 1 ccm zum Versuche zu verwenden sind: Gepulvertes schwefelsaures Mangan wird direct in starkem Wasserstoffhyperoxyd gelöst, der Wein und 2—3 Tropfen 10procent. NH^3 zugefügt, das ganze zum Kochen erhitzt und filtrirt. Das Filtrat ist farblos und nimmt, nach Uebersättigen mit HCl, bei Gegenwart von Säurefarbstoffen eine deutlich röthliche Färbung an. Nicht allein sämmtliche bis jetzt untersuchten rothen Säurefarbstoffe sind so nachweisbar, sondern auch die nicht rothen. Nimmt man mehr Wein zum Versuche, so erscheint das Filtrat nicht farblos, sondern missfarbig, ändert aber die Farbe auf Zusatz von HCl in höchst auffallender, keinen Zweifel lassender Weise. Bei Gegenwart basischer Farbstoffe ist das Filtrat stark gefärbt und insofern der Versuch auch für deren Nachweis geeignet. — Diesen beiden Methoden zieht Verfasser indess jetzt folgende dritte vor: Zu 15 ccm Wein setzt man genug Baryumhyperoxyd zu und leitet einen Strom CO^2 ca. 5 Minuten ein. Das Filtrat erscheint farblos und nimmt auf Zusatz von HCl charakteristische Färbungen an. Der Versuch ist sehr empfindlich und auch für nicht rothe Farbstoffe sehr geeignet, nur muss man den richtigen Punkt beim Aufhören mit dem Einleiten der CO^2 treffen. Das Gemisch soll nur Chokoladenfärbung angenommen haben, nicht hellgelb werden. Bei Verwendung von viel BaO^2 erreicht man den Punkt schon in 3 Minuten. (*Repert. f. anal. Chemie, 86, 503—505.*)

Auch J. Herz verbreitet sich über den gleichen Gegenstand. Nach ihm eignet sich am besten zur Erkennung von Säurefuchsin oder anderer Sulfosäuren die Methode von Blarez: Schütteln des Weins mit Bleisuperoxyd, wodurch die anderen Farbstoffe schon nach einigen Secunden zerstört werden, während Säurefuchsin das Filtrat violettroth färbt, auch wenn es nur in höchst unbedeutenden Mengen zugegen ist

Soll in einer kleinen Weinprobe gleichzeitig auch auf andere Farben Rücksicht genommen werden, so werden 30—50 ccm Wein mit 20—30 ccm einer kalt gesättigten Magnesiumsulfatlösung mit dem Glasstabe gemischt und unter Umrühren 10—20 ccm Aetznatronlauge hinzugefügt. Steht etwas mehr Wein zur Verfügung, so wird er erst auf dem Wasserbade auf ein geringes Volumen eingedunstet. Das ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd hüllt sowohl die natürlichen wie auch die meisten künstlichen Farbstoffe ein, mit Ausnahme des Orseillefarbstoffes und der Sulfosäuren. Ersterer liefert ein dunkelblaues Filtrat, letztere erkennt man beim Uebersättigen des farblosen oder gelbrothen Filtrates mit Schwefelsäure. Ist das Filtrat roth oder

rothbraun, so muss es nachträglich nochmals mit Natronlauge oder Magnesiumsulfat versetzt werden. In 30 ccm Wein, der 1 mg Säurefuchsin im Liter enthält, lässt sich dieses auf die angegebene Weise noch deutlich nachweisen, ohne dass ein vorhergehendes Eindunsten nothwendig ist.

Das Magnesiumhydroxyd lässt man abtropfen, bringt es dann mit dem Filter in eine Porzellanschale, setzt etwas Sand zu und trocknet auf dem Wasserbade ein. Der ätherische Auszug dieses Rückstandes wird mit Wollenfäden in bekannter Weise verdunstet, um gewöhnliches Fuchsin nachzuweisen; das Cassisine hinterlässt in der Schale eine gelbbraune Farbe, die Wolle wird rothbraun, mit starker Salzsäure gelb, mit starkem NH^3 farblos.

Schüttelt man den ursprünglichen Wein mit Amylalkohol, lässt klar abscheiden und verdunstet den gefärbten Auszug in einer Schale, so ist der Rückstand bei Gegenwart von:

		mit conc. SO^4H^2	conc. HCl	Natronlauge
Orseille	violettroth	blau	roth	blau
Bordeaux B. . . .	karmin	karmin	karmin	karmin
Ponceau R. R. R. . .	dunkelroth	karmoisin	karmoisin	braun
Cassisine	violettpurpur	gelb	gelbbraun	roth
Vinicoline Bordelaise	kirschroth	braun	roth	braun.

Der ausgeschüttelte Wein verändert seine Farbe bei Gegenwart von Fuchsin in kirschroth, Fuchsin S. in violettroth, Bordeaux in dunkelkirsch-, Ponceau in gelbroth. Zur Prüfung auf fremde Pflanzenfarben empfiehlt H. auf's Neue die Anwendung der kalt gesättigten Brechweinsteinlösung. (S. Arch. 86, 904.) (*Repert. f. anal. Chem. 86, 650.*)

L Legler beschreibt eine neue Glycerinbestimmungsmethode. Verf. constatirt zunächst, dass obgleich die Glycerinbestimmungsmethode für Wein, welche durch die Commissionsbeschlüsse festgestellt worden, in neuerer Zeit vielfache Versuche zu ihrer Verbesserung erfahren, doch allen diesen Methoden immer noch bedeutende Fehlerquellen anhaften, welche herbeigeführt werden sowohl durch Verluste an Glycerin bei dem Reinigungsprocess mit Aetheralkohol, als auch bei der nachfolgenden Austrocknung. — Das Verfahren des Verf., welches diese Fehlerquellen umgeht, beruht auf dem Verhalten des Glycerins durch oxydirende Mittel, z. B. $Cr^2O^7K^2$ und SO^4H^2 leicht in CO^2 übergeführt zu werden. Die Zersetzung des Glycerins lässt sich nach ihren Endproducten durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$3C^3H^8O^3 + 7Cr^2O^7K^2 + 28SO^4H^2$$
$$= 7SO^4K^2 + 7(SO^4)^3Cr^2 + 9CO^2 + 40H^2O.$$

1 Theil Glycerin erfordert daher ca. 7 . 5 Theile $Cr^2O^7K^2$ und 10 Theile SO^4H^2; selbstverständlich wendet man von beiden einen Ueberschuss an. Zweckmässig ist es, das käufliche Salz durch Umkrystallisiren zu reinigen. Verf. hat das entwickelte Gas wiederholt und namentlich auf SO^2 und CO geprüft, erstere niemals, von letzterem nur 0,2 — 0.3 Procent nachweisen können; es lieferte ferner die rückständige Flüssigkeit ein Destillat, in welchem nur Spuren flüchtiger Säuren festgestellt werden konnten.

Für den Versuch dient der bekannte Will'sche Kohlensäurebestimmungsapparat. Das Entwickelungskölbchen wird mit einer concentrirten Lösung von $Cr^2O^7K^2$ und der Glycerinlösung, das Vorlegekölbchen mit concentrirter SO^4H^2 beschickt. Nach Wägung des Apparates wird ein Theil der Säure in bekannter Art in das Entwickelungskölbchen übergeführt, worauf sich bald ein ruhiger CO^2strom entwickelt. Die fernere Zersetzung wird durch ein kleines Flämmchen unterstützt, dass die Flüssigkeit beständig in schwachem Sieden erhalten bleibt, das Vorlagekölbchen, auf welches man der Vorsicht wegen ein $CaCl^2$rohr aufsetzen kann, wird gut abgekühlt. Die Operation ist beendet, sobald in der erhitzten Flüssigkeit die Bildung kleiner Gasbläschen nicht mehr stattfindet; der Apparat wird alsdann durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt, ein Strom trockner Luft hindurchgesaugt

und zurückgewogen. Der Gewichtsverlust mit 0,697 multiplicirt ergiebt die Menge des Glycerins. Jedes 1/4 g Glycerin nimmt zur Oxydation ca. 1 Stunde in Anspruch.

Versuche mit reinem Glycerin ergaben mit den berechneten Mengen gut übereinstimmende Resultate.

Zur Bestimmung des Glycerins im Weine wurde das Rohglycerin, welches aus 100 ccm Wein nach dem Eindampfen desselben mit 3 ccm Kalkmilch (200 g $CaO^2 H^2$ in 500 ccm) und 2 g Quarzsand nach Extraction mit 96 proc. Alkohol resultirte, nach vorläufiger roher Wägung auf ein bestimmtes Volumen gebracht und entsprechende Antheile davon für die Oxydation und Aschebestimmung verwendet. Diese vorläufige Wägung diente nur zur Bemessung des anzuwendenden Volumen für die Oxydation. — Ein Weisswein (Forster-Traminer) mit 8,4 Proc. Alkohol und 2,07 Proc. Extract ergab auf je 100 ccm: I. 1,4 Rohglycerin mit 0,1278 Asche,
II. 1,47 „ „ 0,136 „

Je 25 ccm des auf 50 ccm verdünnten Rohglycerins lieferten
für I. 0,725 CO^2 = 1,01 Proc. Glycerin,
„ II. 0,710 „ = 0,99 „ „

im Mittel 1,00 Proc., und das Verhältniss von Alkohol zu Glycerin = 100 : 11,7.

Um festzustellen, ob und inwieweit dem Rohglycerin noch andere Stoffe beigemengt waren, die eine CO^2 Entwickelung herbeiführen konnten, wurde das verdünnte Rohglycerin mit einer ammoniakalischen Bleizuckerlösung versetzt, der erhaltene Niederschlag nach dem Auswaschen mit dem Fällungsmittel in Essigsäure gelöst, die Lösung zur Verjagung von CO^2 und Essigsäure etwas abgeraucht und der Oxydation unterworfen. Die für 100 ccm Wein auf diese Weise ermittelten Werthe entsprachen im Mittel einer als Abzug anzubringenden Correction von 0,035 g Glycerin; der corrigirte Glyceringehalt des Weines ist also 1,00 — 0,035 = 0,965 Proc. Glycerin.

Da weder Essigsäure, Ammoniak, noch Bleisalze die Oxdationsmethode beeinträchtigen, so lässt sich auch das Rohglycerin vor der Oxydation in angegebener Weise reinigen, zur Vereinfachung des Verfahrens ist es aber jedenfalls bequemer, einen noch durch weitere Versuche festzustellenden constanten Werth in Abzug zu bringen.

Die Anwendbarkeit der Methode für Glycerinbestimmung in Bieren und Süssweinen hat Verf. zwar noch nicht so eingehend geprüft, aber jedenfalls schon gute Resultate mit derselben erzielt, die weitere Erfolge sichern. (*Repert. d. anal. Chemie 86, 631—636*) *C. D.*

Vom Auslande.

Erinose der Reben. — Zu den bekannten kleinen, aber um so gefährlicheren Feinden des französischen Weinbaues hat sich in einem ziemlichen Umfange nun noch eine weitere, als Erineum oder Erinose bezeichnete Erscheinung gesellt, welche zwar nicht mit der Bedeutung jener anderen verglichen werden, aber doch das Erträgniss erheblich schmälern kann. Gallenartig aufgetriebene, bald grüne, bald bräunliche Stellen auf den Trauben und der Oberseite der Blätter, ein weisslicher Filz an deren Unterseite charakterisiren das Uebel, welches nicht, wie man lange glaubte, einem Pilze seine Entstehung verdankt, sondern nach Planchon auf einen zur Gattung Phytocoptes gehörenden Acarus, also auf eine Milbe zurückzuführen ist. Dieselbe, mit 8 Füssen versehen, beisst die Epidermis an, secernirt in die Bissstelle einen Saft, welcher zu einer filzigen Entartung des Zellgewebes führt, worin dann aus dem hineingelegten Ei eine Larve sich entwickelt, ernährt und einkapselt, um im folgenden Jahre sich wieder zur geschlechtsreifen Milbe zu entwickeln. Somit ist diese Rebenkrankheit eine Art von Gallenbildung und mit den anderen nicht verwandt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. 14, p. 449.*)

Die Eucalyptuspflanzungen, welche in Algier jetzt einen Umfang von mehr als 3 Millionen Stämmen erreicht haben, sollen nach Angabe von

Bertheraud den auf ihren sanitären Einfluss gebauten Hoffnungen gut entsprechen. Der Gesundheitszustand soll im Allgemeinen ein besserer, die Austrocknung der bepflanzten sumpfigen Strecken eine fortschreitende, das Sumpffieber viel weniger häufig geworden sein. Uebrigens hat es sich gezeigt, dass eine richtige Auswahl der zur Anpflanzung bestimmten Eucalyptusarten von grosser Wichtigkeit ist, da hierin je nach der Bodenbeschaffenheit und Höhenlage ein Unterschied gemacht werden muss. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. 14, p. 515.*)

Die Jod-Gewinnung aus Kelp wird zumeist bekanntlich in der Art betrieben, dass man die durch Auslaugen und Eindampfen gewonnenen Salze mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt. Man kann wohl auch statt Braunstein Kaliumbichromat verwenden. Hier wie dort ist es sehr störend, dass in Folge des Vorhandenseins von gleichfalls der Zersetzung unterliegenden Chloriden und Bromiden neben Jod auch Chlorjod und Bromjod entsteht.

Vitali hat nun gefunden, dass dieser Uebelstand vermieden ist und nur die Jodverbindungen zerlegt werden, wenn man die Schwefelsäure weglässt und auf trockenem Wege operirt, d. h. die Salze mit Kaliumbichromat zur Rothgluth erhitzt. Der Process verläuft nach der Gleichung: $6KJ + Cr^2O^7K^2 = 4K^2O + Cr^2O^3 + 3J^2$. Derselbe empfiehlt ferner, die Algen vor dem Einäschern in einer Lösung von Kaliumcarbonat einzuweichen, damit dann beim Einäschern und den folgenden Proceduren sich die anderen Jodmetalle in Jodkalium umsetzen, welches nicht flüchtig ist, also zu keinem Jodverluste führt. (*L'Orosi, Ottobre 1886, p. 325.*)

Salpetrigsäureester hat Bertoni nach der früher beschriebenen Methode wieder eine weitere Serie hergestellt und zwar die dem tertiären Amylalkohol, dem α-Propylenglycol und dem Methylhexylcarbinol entsprechenden. Sie alle bilden sehr bewegliche, gelbe Flüssigkeiten von starkem Geruche und heftiger Wirkung auf das Nervensystem, welche sich bei den höheren Gliedern der homologen Reihe schrittweise mindert, wohl ein Beweis dafür, dass das eigentliche Agens in der sich in der Blutbahn abspaltenden Gruppe NO^2 zu suchen sei, von der beispielsweise das Nitrit des α-Propylenglycols 68, das des Caprylalkohols nur 28 Proc. enthält. (*Ann. di Chim. e di Farmcol., Nov. 1886, p. 273.*)

Zum Nachweis von Nitriten im Wasser empfiehlt Zambelli 200 ccm des betreffenden Wassers in einem Glascylinder zunächst mit einigen Tropfen durch Schwefelsäure angesäuerter Sulfanilinsäurelösung zu versetzen, etwa 10 Minuten verschlossen stehen zu lassen, dann mit Ammoniak alkalisch zu machen und rasch einige Tropfen wässeriger Phenollösung zuzufügen. Es tritt, wenn das Wasser Nitrite enthielt, eine Gelbfärbung ein, welche beim Durchblicken in der Längenrichtung des auf eine weisse Unterlage gestellten Cylinders noch bei einem Gehalt von 1 Theil Nitrit in 40 Millionen Theilen Wasser wahrnehmbar sein soll, jedenfalls aber durch Vergleichung mit der Färbung in gleich behandelten Lösungen von bekanntem Gehalt an Nitriten eine colorimetrische Bestimmung des letzteren gestattet. (*Ann. di Chim. e di Farmacol., Ottobre 1886, p. 231.*)

Zum Nachweis der Salicylsäure hat Frehse eine Reihe interessanter Bemerkungen gemacht. Er fand vor Allem, dass in verdünnten wässerigen Lösungen die Salicylsäure durch Eisenchlorid nach einer bestimmten Zeit nicht mehr nachweisbar, dass sie unter Flockenbildung im Wasser zersetzt worden ist. Enthielt 1 Liter destillirtes Wasser 0,01 g Salicylsäure oder Natriumsalicylat, so trat nach 3 Monaten keine Reaction mehr ein. Rascher noch erfolgte die Zersetzung, wenn statt des destillirten filtrirtes Rhônewasser zur Lösung verwendet worden war. Auch ein Gehalt von 0,1 g Natriumsalicylat war in diesem Flusswasser nach 6 Monaten verschwunden, dagegen trat die Eisenchloridreaction noch nach Jahren bei Wein ein, welcher noch einmal soviel Salicylsäure enthielt. Wie Versuche zeigten, ist es der Wein-

geist und die Essigsäure, welche gewissermaassen conservirend auf die Salicylsäure wirken. Mitunter gelingt der Nachweis der letzteren besser, wenn man sie zunächst durch Ausschütteln mit Aether von einer Reihe anderer Weinbestandtheile trennt, welche letztere nachtheilig auf das Zustandekommen jener Reaction einzuwirken scheinen. Endlich ist zu bemerken, dass möglichst verdünnte Eisenchloridlösung zu verwenden ist, weil ein Ueberschuss von Eisenchlorid, wenn es sich um sehr geringe Mengen von Salicylsäure oder Salicylaten handelt, die schon entstandene violette Färbung sehr rasch wieder zum Verschwinden bringt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. 14, p. 507.*)

Fuchsinfärbung des Weins wird nach Sartori in einfacher Weise nachgewiesen und annähernd quantitativ geschätzt, indem man 50 ccm des betreffenden Rothweines mit 1—2 ccm 10procent. Ammoniaklösung vermischt und zwei Stückchen weissen Seiden- und Wollenstoffes eine halbe Stunde lang darin eingetaucht lässt. War kein Theerfarbstoff zugegen, so sind die Stoffe nach gutem Auswaschen mit Wasser absolut weiss, andernfalls mehr oder minder roth gefärbt. Hat man gleiche Stoffstückchen in der nämlichen Weise mit Lösungen von 1, 2, 3 u. s. w. Milligramm im Liter Wasser behandelt, so kann durch Vergleichung mit der so geschaffenen Farbenscala die Menge des dem Weine zugesetzten Fuchsins annähernd bestimmt werden. (*Ann. di Chim. e di Farmacol., Ottobre 1886, p. 229.*)

Eugenol, $C^{10}H^{12}O^{2}$, wird als Antisepticum und Antipyreticum von Morra empfohlen, zugleich aber zugegeben, dass seine Wirkung hinter der von Chinin, Antipyrin und Salicylsäure zurückbleibt. Zu seiner Gewinnung wird das Nelkenöl mit Kalilauge behandelt, die resultirende krystallinische Masse der Destillation unterworfen, der Rückstand durch eine verdünnte Mineralsäure zersetzt, und das dabei abgeschiedene Eugenol durch Krystallisation gereinigt. Man erhält so eine ölige, farblose, aber am Licht braun werdende Flüssigkeit vom Geruch und Geschmack des Nelkenöles, einem spec. Gew. von 1,068 und einem bei 252° liegenden Siedepunkt, welche sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst und durch Eisenchlorid grünblau gefärbt wird. (*Arch. de Pharm. 1886, Nov., p. 496.*)

Methylal ist der Name eines neuen von Nicot empfohlenen Hypnoticums von der atomistischen Zusammensetzung $C^{3}H^{8}O^{2}$. Dieser Körper wird erhalten durch Destillation von Methylalkohol mit Braunstein und Schwefelsäure und Behandlung des dabei resultirenden Formaethylats, $C^{6}H^{8}O^{4}$, mit Kalilauge, worauf man noch über Chlorcalcium rectificirt.

Das Methylal ist sehr dünnflüssig, farblos, flüchtig, nicht brennbar, röthet schwach Lackmus, riecht nach Chloroform und Essigäther, schmeckt brennend aromatisch, siedet bei 42°, hat ein spec. Gew. von 0,8551 und löst sich in Wasser, Weingeist, fetten und ätherischen Oelen.

Das Methylal ist ein Antidot für Strychnin, bewirkt sowohl bei subcutaner, wie, wenn auch weniger, bei innerlicher Anwendung einen tiefen, aber nur kurz dauernden Schlaf. In kleineren Dosen, sowie bei äusserlicher Application wirkt es schmerzstillend, und wird als Mixtur zu 1 g in 150 g gegeben. (*Arch. de Pharm. 1886, Novbr., p. 495.*) Dr. *G. V.*

Neue Drogen.

Juglans nigra, Untersuchung der Blätter. — Sillie J. Martin constatirt, dass durch die von Dragendorff vorgeschriebene 7—8tägige Maceration die Blätter von Juglans nigra nicht vollständig erschöpft werden, dass vielmehr der nach dieser Zeitdauer gesammelte Pressrückstand weitere Extractmengen an die verschiedenen Solventien abgiebt. Ausser einem Glycosid fand Verf. an anorganischen Stoffen 4 Basen und 5 Säuren, nämlich Calcium, Magnesium, Kalium, Eisen, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure, Kieselsäure und Kohlensäure, ferner Chlorophyll, organische Säuren, Harz, Wachs, Schleim,

flüchtiges Oel, Glycose, Eiweiss, Lignin, Cellulose und in vorwaltender Menge Gerbsäure. Gut die Hälfte dieser Stoffe liess sich bereits durch die mikrochemische Vorprüfung nachweisen und empfiehlt Verfasser die Anwendung eines solchen aufs Angelegentlichste. (*Amer. Journal of Pharm. Vol. 58 Nr. 10.*)

Phlox carolina, chemische Untersuchung der unterirdischen Pflanzentheile. — Henry Trimble fand in den unterirdischen Theilen der Phlox carolina ausser den häufiger vorkommenden Pflanzenstoffen Eisen grün fällenden Gerbstoff und einen mit Phloxol bezeichneten Kampfer, welcher nach seiner Reinigung durch Umkrystallisiren aus 95procent. und zuletzt aus absolutem Alkohol weisse, opake, theils warzenförmig gruppirte, theils farnblattartig angeordnete Nadelkrystalle bildet, in Petrolbenzin, Aether, Chloroform, Brom, Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure löslich ist und bei 155,4° schmilzt. Aus der Essigsäurelösung ist das Phloxol vermittelst Wasser fällbar, ein Moment, welches bei der Reinigung der neuen Kampferart eine brauchbare Handhabe abgeben dürfte. Die Schwefelsäurelösung ist von brauner Farbe. Alkaloïde und Glycoside vermochte Verf. nicht nachzuweisen. (*Amer. Journ. of Pharm. Vol. 58. Nr. 10.*)

Lobelia nicotianaefolia, chemische Analyse des gepulverten Krautes. Dr. H. v. Rosen fand im gepulverten Kraut dieser in Süd- und Westindien einheimischen Pflanze:

Feuchtigkeit	12,70
Asche (hiervon in Wasser 2,04 Proc. lösl.)	9,35
Sand	0,40
Eiweissstoffe, Alkaloïde } in Wasser löslich	2,49
Eiweisskörper, in Aetznatronlösung löslich	8,23
Unlösliche Eiweissstoffe	9,09
Cellulose	28,58
Fett und andere in Petroleumbenzin lösl. Substanzen	3,68
Harz und Chlorophyll, in Aether löslich	2,01
Schleim, wasserlöslich	2,50
Pectin	0,27
Lobelia- (?) und andere Pflanzensäuren	6,21
Stärke	1,29
Sonstige wasserlösl. Substanzen	1,60
Unlösl. Substanzen (Cuticularsubstanz etc.)	11,60
	100,00

Die Gegenwart von Alkaloïden wurde im sauren, hauptsächlich aber im alkalisch gemachten, nacheinander mit Benzin, Benzol und Chloroform ausgeschüttelten Aufguss constatirt. Das flüchtige Alkaloïd Lobelin fand sich beim Verdunsten des vom alkalischen Aufguss abgehobenen Benzins, während die gestreiften Prismen eines anderen Alkaloïdes namentlich in der Chloroformausschüttelung des alkalischen Aufgusses enthalten waren. Geringe Mengen enthielt allerdings auch der Chloroformauszug des sauren, sowie der Benzolauszug des sauren und alkalischen Aufgusses. Die Benzinlösung des Lobelins bildete mit HCl in Aether unlösliches Lobelinhydrochlorat, welches letztere mit Fröhde's Reagens die charakteristische rothe, in violett übergehende Färbung, sowie mit Pikrinsäure, Goldchlorid und Brombromkalium die bekannten Fällungen gab. Das krystallinische Alkaloïd bildete ebenfalls mit den gebräuchlichen Alkaloïdreagentien Niederschläge, ausgenommen mit Pikrinsäure und Tannin, welches letztere in der Alkaloïdlösung nur eine leichte Trübung verursachte, während Froehde's eine braune, in grün übergehende und Sulfovanadinsäure eine kirschrothe oder rothviolette Färbung in der zu prüfenden Flüssigkeit erzeugte. (*American Journal of. Pharm. Vol. XVI. Nr. 8.*) *G. Gr.*

C. Bücherschau.

Twenty-second Annual Report of the Alumni Association with Exercises of the 65th Commencement of the Philadelphia College of Pharmacy for the year 1885—1886. Philadelphia 1886. — Der in Gross-Octav sich präsentirende Band enthält auf 204 Seiten ausser einer Anzahl interessanter wissenschaftlicher Vorträge einen eingehenden Jahresbericht der Alumni Association in Philadelphia, sowie einen Bericht über die im Frühjahr 1885 abgehaltenen Versammlungen und Sitzungen. Derselbe legt wiederum Zeugniss ab von dem erfolgreichen Bestreben unserer Collegen jenseits des Oceans, auch in wissenschaftlichen Dingen Tüchtiges zu leisten und gleichen Schritt zu halten mit ihren Errungenschaften auf technischem Gebiete. Nachahmenswerth für die Sitzungsberichte anderer Nationen — die deutsche mit einbegriffen — ist die Uebersichtlichkeit und geschmackvolle Anordnung des Materials, welche die Lectüre des an sich zuweilen recht nüchternen Stoffes wesentlich erleichtert.

Proceedings of the Illinois Pharmaceutical Association at its seventh Meeting. Chicago 1886. — Der Bericht giebt ein anschauliches Bild von den Vorgängen der 7. Jahresversammlung, welche der Apothekerverein von Illinois am 8. 9. und 10. Juni 1886 in Rockford veranstaltete. An ein ausführliches Personalienverzeichniss schliesst sich die „Fragenliste" an, eine Collection von Fragen und Thematen fachwissenschaftlicher und geschäftlicher Art, welche in der nächsten Jahresversammlung durch freiwillig sich zum Wort meldende Mitglieder erörtert werden. Dann folgt eine Wiedergabe der geschäftlichen Verhandlungen und zum Schluss die Beantwortung der im vorigen Jahre ausgeschriebenen Fragen. Die Institution der „Fragenliste" verdient besonders hervorgehoben zu werden, einerseits weil dieselbe im hohen Grade geeignet ist, einen belebenden Wechsel in den Geschäftsgang derartiger Versammlungen zu bringen, andererseits weil sie an sich ein vorzügliches Mittel zu wissenschaftlicher Anregung darbietet.

Ferdinandshof. *G. Greuel.*

Kurze Anleitung zur Gewichtsanalyse. Uebungsbeispiele zum Gebrauche beim Unterricht in Chemischen Laboratorien bearbeitet von Dr. Ludwig Medicus, a. o. Professor an der Universität Würzburg. Tübingen 1887. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

Den schon früher im Archiv anerkennend besprochenen kurzen Anleitungen zur qualitativen und zur Massanalyse hat der Verfasser eine eben solche zur Gewichtsanalyse folgen lassen. In einer gedrängten Einleitung behandelt Medicus zunächst alle jene Momente, welche bei der Ausführung einer quantitativen Analyse unbedingt beachtet werden müssen, wenn anders man ein sicheres Resultat erwarten will. Da sind in den beiden Kapiteln: „Vorbereitung und Ausführung der Analyse" und „Wägen und Berechnen" sowohl die nöthigen Handgriffe, wie sie beim Filtriren, Abdampfen, Fällen, Wägen etc. sich ergeben, als auch die stöchiometrischen Berechnungsweisen unter Zugrundelegung von Beispielen klar und leicht fasslich beschrieben, wie es für den Anfänger erforderlich erscheint.

Dieser Einleitung folgt der eigentliche analytische Theil des Werkes und ist in demselben das Material in 108 Uebungsbeispielen abgehandelt, wobei naturgemäss mit dem Leichteren begonnen und zu dem Schwereren allmählich übergegangen wird. Eine Reihe von Stichproben ergab, dass die einzelnen Beispiele vorzüglich durchgeführt sind und zwar nicht nur hinsichtlich der Wahl der Bestimmungsmethoden, sondern nicht minder hinsichtlich der praktischen Ausführung resp. der Beschreibung und Anleitung zur Ausführung, so dass Medicus' Gewichtsanalyse zweifelsohne eine ebenso gute Aufnahme finden wird, wie die oben erwähnten Werke.

Geseke. *Dr. Carl Jehn.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. Februar.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 3. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 3.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

C. Bücherschau.

Ausgegeben den 15. Februar.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaction (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mittheilungen an die Archiv-Verwaltung (Med.-Ass. Pusch in Dessau) einzusenden.

Im Selbstverlage des Vereins. — In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.

Anzeigen.

// ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 3. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Arbeiten der Pharmakopöe-Commission des deutschen Apotheker-Vereins.

Acidum nitricum.

Salpetersäure.

Klare, farblose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von 1,185 spec. Gewicht, in 100 Theilen 30 Theile Salpetersäure enthaltend und, mit Kupfer erwärmt, dasselbe unter Entwickelung gelbrother Dämpfe zu einer blauen Flüssigkeit lösend.

Mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnt, darf sie weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Silbernitrat, noch nach Uebersättigung mit Ammoniak durch Schwefelammonium verändert und durch Baryumnitrat innerhalb 5 Minuten nicht mehr als opalisirend getrübt werden.

Wird die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte Säure mit wenig Chloroform geschüttelt, so darf letzteres nicht violett gefärbt werden, auch nicht nach Zusatz *eines in die Säureschicht hineinragenden Stückchen Zinks.*

6,3 g der Säure bedürfen zur Sättigung *30 ccm* Normalkalilösung.

Vorsichtig aufzubewahren.

Zunächst wurde der bei der Anwendung des Schwefelammoniums von der Ph. Germ. II vorgeschriebene Zusatz von Weinsäure beim Uebersättigen mit Ammoniak gestrichen. Derselbe bezweckt bekanntlich, dass etwa vorhandenes Eisen nicht durch das Ammoniak als Oxydhydrat ausgeschieden werde; er ist jedoch vollständig überflüssig, da etwa ausgeschiedenes Eisenoxydhydrat durch den nachfolgenden Zusatz des Schwefelammoniums sofort in schwarzes Schwefeleisen übergeführt wird.

Eine besondere Prüfung der Salpetersäure auf niedere Oxydationsstufen des Stickstoffs erscheint nicht nothwendig, da wir im Schwefelwasserstoffwasser ein feines Reagens auf dieselben bereits besitzen. Selbst bei sehr geringen Mengen von ihnen trübt sich die Säure mit dem Schwefelwasserstoffwasser weiss, bei grösseren Mengen undurchsichtig milchig.

Zur Prüfung der Salpetersäure auf Jodsäure lässt die Ph. Germ. II der mit Chloroform geschüttelten verdünnten Säure etwas Zinnfeile zusetzen und schwach erwärmen. Hiergegen liegen mehrere Bedenken vor. Zunächst wird ein häufiges Umschütteln nöthig gemacht, damit die schwere Zinnfeile mit der über dem Chloroform gelagerten Säureschicht in Contact komme. Man kann zwar durch Anwendung eines Streifens Stanniol (Zinnfolie), welcher so lang ist, dass er in die Säureschicht emporragt, diesem Uebelstande abhelfen. Schwerer fällt ins Gewicht, dass die Reaction der Jodsäure gegen die Zinnoxydulsalze eine rasch vorübergehende ist, sodass sehr geringe Mengen Jodsäure leicht übersehen werden können. Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Zinn bewirkt Bildung salpetersauren Zinnoxyduls neben salpetersaurem Ammoniak, ohne dass dabei eine Gasentbindlung stattfindet. Das entstandene Zinnoxydulsalz reducirt, sich zu Zinnoxydsalz oxydirend, nicht allein etwa vorhandene Jodsäure zu Jod, sondern der Process verläuft weiter und führt zur Bindung des freigewordenen Jods. Aus 2 Mol. Stannonitrat und 2 At. Jod entsteht 1 Mol. Stanninitrat und 1 Mol. Zinnjodür.

$$2Sn(NO^3)^2 + 2J = Sn(NO^3)^4 + SnJ^2.$$

Die Reduction der Jodsäure durch das gebildete Zinnoxydulsalz wird durch gelindes Erhitzen begünstigt. Da nun metallisches Zink in gleicher Weise die Reduction der Jodsäure durch den frei werdenden Wasserstoff erzielt, wozu kein Erwärmen nöthig ist, hierbei das reducirte Jod jedoch viel länger frei bleibt und sich der Wahrnehmung weniger schnell entzieht, so ist der Anwendung eines Zinkstückchens, welches in die obere Säureschicht hinaufragt, entschieden vorzuziehen. Die Bindung des freigemachten Jods durch das metallische Zink beansprucht eine viel längere Zeitdauer, als diejenige durch das in Lösung befindliche Zinnoxydulsalz.

Bei Anwendung von 6,3 g Salpetersäure ($^1/_{10}$ Aequivalent HNO^3) zur Titrirung giebt die Zahl der verbrauchten ccm der Normalkalilösung direct den Procentgehalt der Säure an.

Acidum nitricum fumans.

Rauchende Salpetersäure.

Klare, rothbraune, *in der Wärme flüchtige* Flüssigkeit, welche erstickende gelbrothe Dämpfe ausstösst. Spec. Gewicht 1,45 bis 1,50.

Mit dem 150 fachen Volumen Wasser verdünnt, darf sie durch Silbernitrat und durch Baryumnitrat nach 5 Minuten *nur opalisirend* getrübt werden.

Vorsichtig aufzubewahren.

Der vorgeschlagene Zusatz: „in der Wärme flüchtige“ Flüssigkeit empfiehlt sich zur Verhütung etwaiger Beladung der Säure mit fixen Stoffen.

Die Särke der Reaction der stark verdünnten Säure (0,1 ccm auf 15 ccm Wasser) gegen Silbernitrat und Baryumnitrat wurde durch Zusatz der opalisirenden Trübung näher präcisirt, da mit dem unbestimmten Ausdruck: „Trübung“ der Begriff der Undurchsichtigkeit verbunden wird. Durch das Verlangen, dass die 150fach verdünnte Säure erst nach 5 Minuten Reaction

mit Baryumnitrat geben soll, wird eine Beimischung bis zu 1 Procent Schwefelsäure ausgeschlossen und nur eine geringere bleibt gestattet. Dass man hiermit nicht zu viel verlangt, beweist die Thatsache, dass die meiste rauchende Salpetersäure des Handels obiger Bedingung vollständig entspricht, ja sogar häufig überhaupt keine Reaction auf Schwefelsäure giebt. Dasselbe findet statt bei der Prüfung der Säure mittelst Silbernitrat. Ein grösserer Gehalt an Salzsäure schliesst sich von selbst aus, da dieselbe mit der Untersalpetersäure Chlorgas bildet, welches sich bei der Destillation verflüchtigt.

Acidum phosphoricum.

Phosphorsäure.

Klare, farb- und geruchlose Flüssigkeit von 1,120 spec. Gewicht, in 100 Theilen 20 Theile Phosphorsäure enhaltend, nach Neutralisation mittelst Natriumcarbonats mit Silbernitrat einen gelben, in Ammoniak und in Salpetersäure löslichen Niederschlag gebend.

Mit Silbernitrat darf sie sich weder in der Kälte, noch beim Erwärmen *verändern;* mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt, werde sie nach längerer Zeit nicht verändert und, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, weder durch Baryumnitrat, noch nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak durch Ammoniumoxalat sogleich getrübt. Mit dem vierfachen Volumen Weingeist gemischt, bleibe die Säure klar. 2 Volumen der Säure, mit 1 Volumen Schwefelsäure vermischt, dürfen nach dem Ueberschichten mit 2 Volumen Ferrosulfatlösung keine braune Zone zeigen.

5 ccm Phosphorsäure, mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und Zink versetzt, dürfen unter den bei Acidum hydrochloricum erwähnten Bedingungen dem mit der concentrirten Silberlösung (1 = 2) befeuchteten Papier weder sogleich noch *bei viertelstündiger Gasentwickelung* eine gelbe, *beim Anfeuchten mit Wasser sich sofort schwärzende*, noch eine von der Peripherie aus in braun bis schwarz übergehende Färbung ertheilen.

Von den bei diesem Artikel vorgeschlagenen Veränderungen ist zunächst bei der Prüfung der Säure mit Silbernitrat die Umänderung des Wortes: „trüben“ in: „verändern“ zu nennen. Da es sich hier bei geringeren Mengen phosphoriger Säure nicht um eine Trübung handelt, sondern alsdann die Probe sich nur schwach bräunt, so musste der engere Begriff der Trübung dem allgemeineren Ausdruck: Veränderung Platz machen.

Ferner wurde die Arsenprüfung in der bei Acidum hydrochloricum empfohlenen Weise hier nochmals ausführlich angegeben, wobei auf die zu jenem Artikel beigegebenen Bemerkungen zu verweisen ist. 1 Tropfen Fow-

lersche Lösung in den angewendeten 5 ccm Phosphorsäure (etwa $^{1}/_{100}$ Procent arseniger Säure oder knapp 5 Centigramm derselben in 1 Pfund Phosphorsäure) ruft fast sofort einen intensiv gelben Fleck auf dem mit der Silberlösung benetzten Papier hervor, trotzdem die Gasentbindung, die das Zink mit der verdünnten Schwefelsäure erzeugt, nicht die Energie besitzt, als wie bei Anwendung der Salzsäure.

Uebrigens ist mehr noch zu erwähnen die Weglassung der Jodlösung vor dem Zusatze des Zinks. Wenn dieselbe bei der Prüfung der Salzsäure, wie auch der Schwefelsäure, den Zweck verfolgt, etwa vorhandene schweflige Säure durch Ueberführung in Schwefelsäure unschädlich zu machen, so ist ein Jodzusatz bei der Phosphorsäure zu diesem Zwecke unnöthig, da eine Verunreinigung derselben mit schwefliger Säure in erster Linie höchst unwahrscheinlich, sodann letztere durch die weisse Trübung, welche alsdann Schwefelwasserstoffwasser im Präparate hervorrufen würde, sofort zu erkennen ist. Der hier vorliegende Zweck des Jods kann nur in einer Ueberführung etwa vorhandener phosphorigen Säure in Phosphorsäure gesucht werden. Da nun die phosphorige Säure durch Jod in saurer Lösung in der Kälte erst im Laufe mehrerer Stunden, auch in der Hitze nur unvollständig in Phosphorsäure sich überführen lässt, was rasch und vollständig nur in alkalischer Lösung geschieht, so wird eine mit phosphoriger Säure verunreinigte Phosphorsäure bei der Behandlung mit Zink, ob mit, ob ohne Jodzusatz, das mit Silbernitrat benetzte Papier gelb bis schwarz färben, wie man auch in solchem Falle die Gegenwart des Phosphorwasserstoffs im entweichenden Wasserstoffgase aufs Schärfste durch den Geruch wahrnimmt. Die Weglassung des Jodzusatzes hat deshalb den guten Zweck, keine Veranlassung zur falschen Voraussetzung zu geben, die Ursache einer eintretenden Färbung des Silbernitrats könne nun nicht von phosphoriger Säure herrühren. Die Erzeugung von Phosphorwasserstoffgas ist übrigens bei so geringen Mengen phosphoriger Säure, dass sie nicht mehr durch die Reduction der Silbernitratlösung angezeigt wird, zu langsam und unbedeutend, um innerhalb viertelstündiger Gasentbindung eine Gelbfärbung des mit der concentrirten Silberlösung benetzten Papiers zu veranlassen. Zeigt die bei der Prüfung der Phosphorsäure zuerst erwähnte Erwärmung mit Silbernitratlösung durch Bräunung oder Schwärzung phosphorige Säure an, so wird man auch in der Regel eine Gelbfärbung der Arsenprobe erhalten, die nicht von Arsen herrührt, sondern von der phosphorigen Säure. Dann ist die Phosphorsäure, wenn auch nicht wegen eines Gehaltes an Arsen, so doch wegen der phosphorigen Säure zu verwerfen. Ist der Gehalt an phosphoriger Säure aber so gering, dass keine Silberreduction stattfindet, dann tritt in kurzer Zeit auch keine Gelbfärbung des benetzten Papiers durch dieselbe ein.

Wenn schliesslich von einer Seite (Hager) die Prüfung der Phosphorsäure auf Ammoniumphosphat gewünscht wurde, so übersah der betreffende Aussteller, dass Ammoniumphosphat, selbst wenn es in höchst geringer Menge vorhanden ist, bei dem Versetzen der Phosphorsäure mit dem 4fachen Volumen Weingeist, als Salzpulver auskrystallisirt. Ein Gleiches geschieht bei einem Gehalte anderer Phosphate.

Acidum pyrogallicum.

Pyrogallussäure.

Sehr leichte, weisse, glänzende Blättchen oder Nadeln von bitterem Geschmacke, die sich in *1,7* Theilen Wasser zu einer klaren, farblosen und neutralen, *an der Luft allmählig braune Färbung und sauere Reaction annehmenden* Flüssigkeit, sowie in *1 Theile* Weingeist und *auch leicht in* Aether auflösen. Sie schmelzen bei 131° und sublimiren bei vorsichtigem Erhitzen ohne Rückstand.

Die wässerige Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge schnell gebräunt, durch eine frisch bereitete Lösung von Ferrosulfat (1 = 3) tief indigblau, durch Eisenchloridlösung braunroth gefärbt. Aus einer Lösung von Silbernitrat scheidet sie fast sofort Silber ab.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Bei der Pyrogallussäure, wie sie jetzt in sehr schöner Form geliefert wird, stimmen die Löslichkeitsverhältnisse mit den Angaben der Ph. Germ. II und vieler Lehrbücher nicht überein. Dieselben entsprechen bei 15° C. den oben angegebenen Zahlen. Einige Grade mehr oder weniger Wärme verändern sie übrigens merklich. Zur Lösung von 1 Th. Pyrogallusäure genügen bei 15° C. 1,7 Th. Wasser, bei 17° C. 1,5 Th., aber bei 13° sind 1,8 Th. Wasser erforderlich. Auch empfiehlt es sich sehr, zu erwähnen, dass sich die wässerige Lösung an der Luft mit der Zeit bräunt und sauere Reaction annimmt. Manche, der Luft und dem Lichte ausgesetzt gewesene Pyrogallussäure giebt schon sofort keine farblose und neutrale Lösung mehr. Darum ist das Präparat wohlverschlossen und auch vor Licht geschützt aufzubewahren, was ausdrücklich vorgeschrieben zu werden verdient.

Obschon durchaus keine unschuldige Substanz, die schon bei einer innerlichen Gabe von 3—5 g tödtliche Folgen haben kann, und deren Anwendung in Salben auf grössere Körperflächen bedenklich ist, fand ihre Placirung zu den Separanden doch nicht allgemeinen Anklang bei den Mitgliedern der Commission, so lange viele andere, in grösseren Dosen nicht minder schädliche Arzneimittel bei den indifferenten Mitteln verbleiben, an deren Separirung Niemand denkt.

Chininum bisulfuricum.

Chininbisulfat.

Weisse glänzende Prismen von bitterem Geschmacke, welche mit 11 Theilen Wasser, sowie mit 32 Theilen Weingeist blau fluorescirende, sauere Lösungen geben. Verdünnt man eine dieser Lösungen mit ungefähr 200 Theilen Wasser und 50 Theilen Chlorwasser, so wird die Flüssigkeit grün, wenn man Ammoniak zutröpfelt. Die wässerige Auflösung des Salzes wird durch Baryum-

nitrat, nicht durch Silbernitrat getrübt. Im Glasrohre schmilzt das Chininbisulfat bei 80°; trocknet man 100 Theile desselben bei 100°, so bleiben 77 Theile zurück. *In höherer Hitze verbrennt das Salz zur Kohle, welche bei fortgesetztem Glühen langsam, aber ohne Rückstand verschwindet.*

2 g des Salzes, mit 1 g Ammoniak eingetrocknet, werden geprüft, wie bei Chininum sulfuricum angegeben. Durchfeuchtet man das Chininbisulfat mit Salpetersäure oder Schwefelsäure, so darf es sich nicht färben.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Es empfahl sich, das Verhalten des Chininbisulfats in der Glühhitze anzugeben, desgleichen seine vollständige Verbrennlichkeit bei fortgesetztem Glühen, zumal wenn man die restirende Kohle fein zerreibt oder wenn man die Salzprobe in kleinen Portionen in den glühenden Tiegel streut.

Die Ueberführung des Chininbisulfats in neutrales Sulfat zum Zwecke der Prüfung auf Nebenalkaloïde der Chinarinden wurde in dem Modus der Ph. Germ. II, als dem zweckmässigsten, belassen. Wollte man nach Hagers Angabe das Salz mit der genau berechneten Menge verdünnten Ammoniaks durchschütteln, so bedürfte die vollständige Ueberführung einer längeren Einwirkung des Ammoniaks und man erzielte einen so dicken Brei, dass sich das nöthige Quantum Filtrat selbst durch Drücken der Masse kaum erhalten liesse. Dazu ist die Abwägung des anzuwendenden Ammoniaks bei letzterem Verfahren äusserst präcise vorzunehmen, um nicht einen Theil der Base auszuscheiden. Beim Eintrocknen nach Vorschrift der Pharmacopöe schadet ein Ueberschuss an Ammoniak nicht, da derselbe sich verflüchtigt; selbst hydratisch ausgeschiedenes Chinin vermag hierbei das entstandene Ammoniumsulfat zu zerlegen und sich, unter Freiwerden des Ammoniaks, in neutrales Chininsulfat zu verwandeln. Gerade das Eintrocknen des Bisulfats mit Ammoniakliquor ist der einfachste, kürzeste und sicherste Weg zur Ueberführung in Chininsulfat.

Chininum ferro-citricum.

Eisenchinincitrat.

Sechs Theile Citronensäure 6

werden in

Fünfhundert Theilen Wasser 500

gelöst und

Drei Theile gepulverten Eisens 3

zugefügt. Nachdem die Mischung unter öfterem Bewegen 48 Stunden im Wasserbade digerirt worden, wird filtrirt, zur dünnen Syrupdicke abgedampft und nach dem Erkalten *das aus der mittelst Schwefelsäure bewirkten wässerigen Lösung von*

Einem und einem dritten Theil Chininsulfat . . . 1,33 durch die genügende Menge Natronlauge frisch gefällte und ausgewaschene Chinin noch feucht hinzugefügt.

Nachdem dieses vollständig gelöst, wird die Flüssigkeit auf Glas- oder Porzellanplatten ausgebreitet und getrocknet.

Glänzende, durchscheinende, dunkelrothbraune Blättchen von eisenartigem und bitterem Geschmacke; in Wasser langsam, aber in jedem Verhältnisse löslich, wenig löslich in Weingeist. *Die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung giebt sowohl mit Kaliumferrocyanid, wie mit Kaliumferricyanid tiefblaue Fällung und noch in sehr grosser Verdünnung (1 : 50000) blaue Färbung; durch Zusatz volumetrischer Jodlösung trübt sie sich braunroth und noch in grosser Verdünnung (1 : 10000) opalisirend.*

1 g Eisenchinincitrat, in 4 ccm Wasser gelöst, mit Natronlauge *bis zur alkalischen Reaction* versetzt und *zweimal mit je 5 g (7 ccm)* Aether geschüttelt, liefere nach dem Verdampfen des abgehobenen Aethers mindestens 0,09 g Chinin.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

In der Vorschrift zu vorliegendem Präparate war die Darstellung des zur Benutzung dienenden Chinins etwas undeutlich und auch nicht ganz zutreffend angegeben worden. Es hiess: 1 Theil Chinin, aus 1,3 Th. Chininsulfat durch Natronlauge frisch zu fällen, sei der Eisenlösung zuzufügen. In obigem Texte wurde die Gewinnung des zur Lösung dienenden Chinins dahin präcisirt, dass das Chininsulfat mittelst verdünnter Schwefelsäure in wässerige Lösung überzuführen, durch die hinreichende Menge Natronlauge auszufällen und der Niederschlag mit Wasser auszuwaschen sei, worauf man ihn noch feucht der Eisencitratlösung zugiebt. Ausserdem wurde die Menge dieses Chininsulfats von 1,30 auf 1,33 erhöht, da 1,3 Theile Chininsulfat nicht völlig ausreichen für 1 Theil wasserfreies Chinin. Es enthalten nämlich 1,3 Theile Chininsulfat mit 8 Mol. Krystallwasser nur 0,946 Theile, solches mit 7 Mol. Krystallwasser 0,966 Theile wasserfreies Chinin. Da nun das Chininsulfat, wie es im Handel vorkommt, zufolge der rasch beginnenden Verwitterung meistens etwas Krystallwasser verloren hat resp. während seines Verbrauchs verliert, so mögen 1,33 Theile Chininsulfat für 1 Theil wasserfreies Chinin genügen.

Die Angabe der Identitätsreactionen des Eisencitrats scheint um so nöthiger, als gerade das deutsche Präparat sich von dem der übrigen europäischen Länder wesentlich unterscheidet, insofern es ein Oxyduloxydsalz, nicht reines Oxydsalz des Eisens ist, daher mit beiden Blutlaugensalzen blaue Niederschläge giebt. Da das ammoniakhaltige Eisenchinincitrat der englischen Pharmakopöe sich sofort schon durch seine grünlichgoldgelbe Farbe kennzeichnet, ist eine Reaction auf Ammoniak zwecklos. Das durch

die Gegenwart des Chinins bedingte Verhalten des Präparates zur Jodlösung unterscheidet es vom reinen Eisencitrat. — Bei dem quantitativen Nachweise des Chinins empfiehlt sich, die Aethermenge nicht insgesammt zu einem Mal, sondern nur die Hälfte derselben zum Ausschütteln zu verwenden und letzteres mit der zweiten Hälfte zu wiederholen. Uebrigens wird der Gehalt von 10 Proc. Chinin approximativ bereits durch die Opalescenz nachgewiesen, den die angesäuerte Lösung des Präparates in der Verdünnung 1 : 10000 bei Zusatz eines oder weniger Tropfen volumetrischer Jodlösung erleidet, wie auch die blaue Färbung der noch stärker (1 : 50000) verdünnten Lösung bei Zusatz der Blutlaugensalze eine gewisse Prüfung auf den Eisengehalt in sich schliesst.

Extractum Quassiae.

Quassiaextract.

Ein Theil Quassiaholz 1

wird mit

Fünf Theilen siedenden Wassers 5

übergossen, 6 Stunden digerirt und der nach dem Abpressen der Flüssigkeit bleibende Rückstand nochmals mit

Fünf Theilen siedenden Wassers 5

übergossen, drei Stunden stehen gelassen und ausgepresst.

Die vereinigten Flüssigkeiten werden zu einem trockenen Extracte eingedampft.

Es sei braun, in Wasser trübe löslich.

Extractum Rhei.

Rhabarberextract.

Zwanzig Theile Rhabarber 20

werden mit einem Gemische von

Vierzig Theilen Weingeist 40

und

Sechszig Theilen Wasser 60

24 Stunden macerirt. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird mit einem Gemische von

Zwanzig Theilen Weingeist 20

und

Dreissig Theilen Wasser 30

ebenso behandelt.

Die so erhaltenen Flüssigkeiten werden gemischt und zu einem trockenen Extracte eingedampft.

Es sei gelblichbraun, in Wasser trübe löslich.

Extractum Rhei compositum.

Zusammengesetztes Rhabarberextract.

Dreissig Theile Rhabarberextract 30
Zehn Theile Aloëextract 10
Fünf Theile Jalapenharz 5
Zwanzig Theile medicinischer Seife 20

werden *fein* zerrieben *und* gemischt.

Es sei schwärzlichbraun, in Wasser trübe löslich.

Die vielen Klagen über die Schwierigkeit des Austrocknens dieses Extractes, welches die Ph. Germ. II, nach Anfeuchtung der Mischung mit verdünntem Weingeist, im Dampfbade vornehmen lässt, sowie über die Hygroscopicität des nicht gänzlich trocken gewordenen Extractes werden gegenstandslos, sobald die Ingredienzen (nach Vorschrift der Ph. Suecica und Norvegica) fein zerrieben mit einander gemischt werden. Ein solches Pulver hält sich recht trocken.

Extractum Sabinae.

Sabinaextract.

Zwanzig Theile Sabinakraut 20

werden mit einem Gemische von

Vierzig Theilen Weingeist 40

und

Sechszig Theilen Wasser 60

24 Stunden macerirt. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit einem Gemische von

Zwanzig Theilen Weingeist 20

und

Dreissig Theilen Wasser 30

in gleicher Art behandelt.

Die so erhaltenen Flüssigkeiten werden gemischt und zu einem dicken Extracte eingedampft.

Es sei grünbraun, in Wasser fast unlöslich.

Vorsichtig aufzubewahren.

Hydrargyrum.

Quecksilber.

Flüssiges, beim Erhitzen *ohne Rückstand* flüchtiges Metall. Spec. Gewicht 13,57.

Es zeige stets eine glänzende Oberfläche.

Aus der überaus kurzen Fassung der Ph. Germ. II, welche sich damit begnügt, das Quecksilber als ein „flüssiges, beim Erhitzen flüchtiges Metall vom spec. Gewicht 13,57“ zu beschreiben, ist nicht zweifellos ausgedrückt, dass unter diesem Artikel das gereinigte Quecksilber zu verstehen sei. Auch das mit geringen Mengen fremder Metalle verunreinigte Quecksilber ist beim Erhitzen flüchtig. Zur besseren Charakterisirung des Präparates wird obiger Zusatz in Vorschlag gebracht, da die stets glänzende Oberfläche, sowie der Mangel jedweden Rückstands beim Erhitzen ausreichende Kriterien eines genügend reinen Quecksilbers sind, nicht sowohl für die Quecksilbersalbe, sondern auch für Hydrargyrum jodatum.

Hydrargyrum bichloratum.

Quecksilberchlorid.

Weisse, durchscheinende, strahlig krystallinische Stücke, beim Zerreiben ein weisses Pulver gebend, beim Erhitzen im Probirrohre schmelzend und sich verflüchtigend. Spec. Gewicht 5,3.

Es löst sich in 16 Theilen kalten und 3 Theilen siedenden Wassers, in 3 Theilen Weingeist und 4 Theilen Aether. Die wässerige Lösung reagirt sauer und wird bei Zusatz von Kochsalz neutral. Die mit Salpetersäure angesäuerte wässerige Lösung wird durch Silbernitrat weiss, durch Schwefelwasserstoff im Ueberschuss schwarz gefällt.

Nachdem das Quecksilber aus der *erwärmten* wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt worden ist, darf das farblose Filtrat beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Wird das so erhaltene Schwefelquecksilber mit verdünntem Ammoniak geschüttelt, so *nehme* das Filtrat nach dem Ansäuern *mit Salzsäure* keine *gelbe Färbung an.*

Sehr vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,03.
Maximale Tagesgabe 0,1.

Obige Veränderungen im Texte sind mehr redactioneller Natur. Die Ph. Germ., welche durchgehends das richtige Princip befolgt, die Natur der bei Reactionen erhaltenen Fällungen oder Färbungen nicht zu bezeichnen, weicht bei der Prüfung des Sublimats auf Arsen hiervon ab, indem sie verlangt: „das Filtrat gebe keine Abscheidung von Schwefelarsen.“ Es müsste also der Untersuchende sich hier doch wieder durch Reactionen überzeugen, ob das Ausgeschiedene wirklich Schwefelarsen sei. Statt dessen würde sich also die in ähnlichen Fällen (vergl. Sulfur. depuratum, Stibium sulfuratum aurantiacum) gewählte Ausdrucksweise empfehlen: das Filtrat darf nach dem Ansäuern

nicht gelb gefärbt werden. Zugleich wurde zur nöthigen Vervollständigung hinzugefügt: nach dem Ansäuern mit Salzsäure. Dagegen sind die nachfolgenden Worte: „nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser“ zu streichen und dafür bei Beginn des Prüfungsverfahrens eine Erwärmung der durch Schwefelwasserstoff auszufällenden Sublimatlösung vorzuschreiben. Hierdurch vollzieht sich die Reduction des als Arsensäure vorhandenen Arsens in kurzer Zeit vollständig, so dass ein späterer Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser unnöthig gemacht wird. Als Motiv zu letzterem erscheint eine etwa nicht vollständige Ueberführung der Arsensäure in Schwefelarsen, wobei das schwerlösliche arsensaure Quecksilberoxyd sich zugleich mit dem Schwefelquecksilber ausscheiden und durch die nachfolgende Behandlung mit Ammoniak als Arsensäure in Lösung gelangen würde. Diese Eventualitäten sind ausgeschlossen, sobald bei der Ausfällung die Quecksilberchloridlösung erwärmt wird.

Hydrargyrum bijodatum.

Quecksilberjodid.

Vier Theile Quecksilberchlorid 4

werden in

Achtzig Theilen Wasser 80

gelöst; ebenso

Fünf Theile Kaliumjodid 5

in

Fünfzehn Theilen Wasser 15

Die klaren Lösungen werden *gleichzeitig in dünnem Strahle und unter Umrühren in 100 Theile Wasser eingegossen*, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und *bei gelinder Wärme, vor Licht geschützt*, getrocknet.

Scharlachrothes Pulver, beim Erhitzen in der Glasröhre gelb werdend, schmelzend, dann flüchtig; in 130 Theilen kalten und 20 Theilen siedenden Weingeists, kaum in Wasser löslich.

Die erkaltete weingeistige Lösung sei farblos, reagire nicht sauer und werde durch Ammoniak nur braun gefärbt, nicht *sofort* getrübt. Mit Quecksilberjodid geschütteltes Wasser darf durch Schwefelwasserstoffwasser *nur sehr schwach gefärbt* und durch Silbernitrat *nur schwach opalisirend getrübt* werden.

Sehr vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,03.

Maximale Tagesgabe 0,1.

Das Quecksilberjodid fällt schöner und feiner vertheilt aus, wenn es nicht durch directe Mischung der Jodkalium- und Quecksilberchloridlösung, sondern durch gleichzeitiges Eingiessen dieser Lösungen in eine grössere Quantität Wasser ausgeschieden wird. Der Niederschlag lässt sich dann auch besser auswaschen.

Das Austrocknen des Quecksilberjodids, welches die Ph. Germ. II bei 100° d. i. im Wasserbade vornehmen lässt, geschieht zweckmässiger in gelinder Wärme d. i. bei 25 bis 30°, da dem Präparate in etwas höherer Temperatur immerhin eine gewisse Flüchtigkeit eigen ist, wie dies auch das Experiment zeigt. Auch darf der Niederschlag nicht vom Sonnenlichte getroffen werden, wenn er seine schöne Färbung bewahren soll.

Da durch Ammoniak die weingeistige Lösung des Jodids nach kurzer Zeit stets getrübt wird, selbst bei völliger Reinheit des Präparates, so musste die gegentheilige Forderung durch den Zusatz des Wörtchens: „sofort" ermässigt werden. Desgleichen kann man nicht verlangen, dass das mit dem Quecksilberjodid geschüttelte Wasser völlig indifferent sei gegen Schwefelwasserstoffwasser und Silberlösung. Da das Jodid spurenweise vom Wasser gelöst wird, so wird letzteres stets schwache Reactionen gegen Schwefelwasserstoff und Silbernitrat zeigen und zwar um so stärker, je länger das Jodid mit dem Wasser in Berührung gewesen und je weniger kalt das letztere war.

Hydrargyrum chloratum.

Quecksilberchlorür.

Durch Sublimation bereitete, strahlig-krystallinische Stücke von 7,0 spec. Gewicht, ein *gelblichweisses*, bei 100facher Vergrösserung deutlich krystallinisches Pulver gebend. In Wasser und Weingeist ist es unlöslich, beim Erhitzen im Probirrohre, ohne zu schmelzen, flüchtig.

Mit Natronlauge erwärmt, schwärze sich das Quecksilberchlorür ohne Entwickelung von Ammoniak. Angefeuchtet auf blankes Eisen gelegt, darf es auf demselben binnen einer Minute keinen dunklen Fleck hervorrufen.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Hydrargyrum chloratum vapore paratum.

Durch Dampf bereitetes Quecksilberchlorür.

Durch schnelles Erkalten des Quecksilberchlorürdampfes gewonnenes, weisses, nach starkem Reiben *gelblichweisses* Pulver, welches bei 100facher Vergrösserung deutliche Kryställchen zeigt; in Wasser

und Weingeist unlöslich, beim Erhitzen im Probirrohre, ohne zu schmelzen, flüchtig.

Mit Natronlauge erwärmt, schwärze es sich ohne Entwickelung von Ammoniak; Angefeuchtet auf blankes Eisen gelegt, darf es auf demselben binnen einer Minute keinen dunklen Fleck erzeugen.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Es ist wohl richtiger, das präparirte Quecksilberchlorür gelblichweiss zu nennen, welche Nüance auch das durch Dampf bereitete bei starkem Reiben annimmt. Der Ausdruck: „gelblich" ist doch offenbar zu stark für die sshwache Beimischung von Gelb, die das Weiss des Calomels zeigt.

Mucilago Gummi arabici.

Gummischleim.

Ein Theil arabischen Gummis 1

wird mit Wasser abgewaschen, in

Zwei Theilen Wasser 2

gelöst und die Lösung colirt.

Er sei klar.

Mucilago Salep.

Salepschleim.

Ein Theil gepulverter Salepknollen 1

wird in eine Flasche geschüttet, welche

Zehn Theile Wasser 10

enthält. Nachdem das Pulver durch Umschütteln gut vertheilt, werden

Neunzig Theile siedenden Wassers 90

hinzugefügt und das Gemisch in derselben Flasche bis zum Erkalten geschüttelt.

Er wird nur auf Verordnung bereitet.

Myrrha.

Myrrhe.

Das Gummiharz von Balsamea Myrrha (Balsamodendron Myrrha). Körner oder löcherige Klumpen von gelblicher, röthlicher oder brauner, innen oft stellenweise weisslicher Farbe, in kleinen Stücken durchscheinend. Die Myrrhe riecht aromatisch und schmeckt zugleich bitter und anhaltend kratzend. Erschöpft man sie mit Weingeist, wodurch ungefähr 30 Procent in Lösung gelangen, dampft ab, nimmt den Harzrückstand wieder in Aether auf und lässt zu dieser

Auflösung etwas Bromdampf treten, so färbt sich dieselbe roth oder violett.

Pulvis aërophorus.

Brausepulver.

Zehn Theile Natriumbicarbonat 10
Neun Theile Weinsäure 9
Neunzehn Theile Zucker 19

werden in feingepulvertem Zustande, einzeln in gelinder Wärme gut ausgetrocknet, gemischt.

Es sei ein trocknes, in Wasser unter starkem Aufbrausen sich lösendes Pulver.

Pulvis aërophorus anglicus.

Englisches Brausepulver.

Jede Dosis besteht aus

Zwei Gramm gepulverten Natriumbicarbonats . 2 g

und

Anderthalb Gramm gepulverter Weinsäure . . . 1,5 g

Das Natriumbicarbonat werde in gefärbter, die Säure in weisser Papierkapsel dispensirt.

Pulvis aërophorus laxans.

Abführendes Brausepulver.

Jede Dosis besteht aus

Sieben und einem halben Gramm gepulverten Kaliumnatriumtartrats . . . . 7,5 g
Zwei und einem halben Gramm gepulverten Natriumbicarbonats . . . . 2,5 g
Zwei Gramm gepulverter Weinsäure . . . . 2,0 g

Die Salze werden gemischt und in einer gefärbten Papierkapsel, die Säure in einer weissen dispensirt.

Pulvis gummosus.

Zuzammengesetztes Gummipulver.

Fünfzehn Theile arabischen Gummis 15
Zehn Theile *russisches* Süssholz 10
Fünf Theile Zucker 5

werden in feingepulvertem Zustande gemischt.

Trocknes, gelbweisses Pulver, vom Geruche und Geschmacke des Süssholzes.

Aus der Beschreibung des Pulvers als eines gelbweissen geht hervor, dass die Ph. Germ. II den Gebrauch des geschälten resp. russischen Süssholzes voraussetzt. Es empfiehlt sich, diese nähere Bezeichnung ausdrücklich hinzuzufügen.

Stibium sulfuratum aurantiacum.

Goldschwefel.

Feines, orangegelbes, geruchloses Pulver. Beim Erhitzen in der Glasröhre sublimirt Schwefel, während schwarzes Schwefelantimon zurückbleibt.

1 g Goldschwefel, mit *20 ccm* Wasser geschüttelt, gebe ein Filtrat, welches durch *wenige Tropfen* Silbernitratlösung *nur schwach opalisirend getrübt, aber innerhalb einer Minute nicht gebräunt werden darf. 0,1 g Goldschwefel, feinzerrieben und mit 20 g Ammoniak in einem verschlossenen Glase gelinde erwärmt,* löse sich ohne erheblichen Rückstand. *3 ccm* Schwefelammonium nehmen *0,2 g* Goldschwefel leicht auf; der aus dieser Lösung durch Ansäuren mit Salzsäure erhaltene, mehrfach mit Wasser gewaschene Niederschlag werde noch feucht mit einer Lösung von *0,25 g* Ammoniumcarbonat *in 5 ccm* Wasser geschüttelt und sofort filtrirt. Das Filtrat darf nach dem Ansäuern mit Salzsäure nicht gelb gefärbt sein.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Die Forderung der Ph. Germ. II, dass das mit Goldschwefel geschüttelte Wasser durch Silbernitrat nicht verändert werde, ist in dieser Strenge nicht durchzuführen, da der Goldschwefel stets einer allmähligen Oxydation unterliegt, zufolge deren ein Theil seines Schwefels zunächst in unterschweflige, dann in schweflige Säure, schliesslich in Schwefelsäure übergeht. (Im Antimonsulfid sind 2 Atome Schwefel schwächer an das Antimon gebunden als die übrigen drei, wie sich ja auch durch das Verhalten des Goldschwefels in der Hitze kundgiebt.) Diese Säurebildung verursacht denn auch nach längerer Aufbewahrung einen säuerlichen Geschmack und sauere Reaction des mit dem Goldschwefel geschüttelten Wassers. Dann wird dasselbe durch Silbernitrat schwach opalisirend getrübt und nach mehr oder minder langem Stehen einen bräunlichen, sich später schwärzenden Bodensatz abscheiden. Da ein sorgfältig bereiteter, scharf ausgepresster und in Lauwärme (35 – 40°) getrockneter Goldschwefel selbst nach jahrelanger Aufbewahrung diese Reaction nur in sehr beschränktem Maasse zeigt, so ist die Forderung, dass nicht sofort dunkle Ausscheidung durch Silbernitrat erfolgen darf, keine zu-

weitgehende. Wird aber der Goldschwefel bei gewöhnlicher Temperatur (15—20°) getrocknet, so tritt, zumal bei Umgehung des Auspressens, schon alsbald beginnende Zersetzung ein und ein solches Präparat wird, selbst frisch bezogen, ein Filtrat liefern, welches durch Silberlösung sofort gebräunt wird. Der Zusatz des Silbernitrats hat nur in geringem Maasse zu geschehen, da bei einem grösseren Ueberschuss desselben leicht Färbungen durch Einwirkung des Lichtes eintreten.

Die Prüfung auf einen Gehalt an freiem Schwefel mittelst Ammoniak giebt immerhin gute Resultate, wenn sich auch dabei Ausdrücke wie: „fast" ohne Rückstand, „nahezu" klare Flüssigkeit, nicht vermeiden lassen. Selbst der reinste Goldschwefel wird nach längerer Aufbewahrung geringe Mengen Schwefel aus der Lösung in Ammoniak abscheiden, so gut wie er sauere Reaction annimmt; aber diese Schwefelmengen sind so gering, dass beim Umschütteln die Flüssigkeit nur ganz schwach getrübt erscheint und nicht sofort einen Bodensatz bildet. Der mit Umgehung des Schlippe'schen Salzes direct aus der Lauge gefällte Goldschwefel enthält so viel freien Schwefel, dass er eine stark trübe ammonikalische Lösung liefert, die in kurzer Zeit einen starken Bodensatz abscheidet. Um die Auflösung des Goldschwefels zu beschleunigen und vollständig zu machen, muss derselbe zuvor feinzerrieben sein; wird dies umgangen, so bleiben gewöhnlich zusammengeballte Parthien Goldschwefel zurück, die dem Ammoniak hartnäckig widerstehen.

Die Arsenprüfung ist im Rahmen des von der Ph. Germ. aufgestellten Verfahrens belassen worden, wenngleich dieselbe keine grosse Schärfe besitzt und Mengen unter ½ Procent Schwefelarsen nicht anzeigt. Jedoch ist der von der Ph. Germ. II vorgeschriebene Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser zu der übersäuerten Ammoniumcarbonatlösung unterblieben, da durch denselben stets geringe Flocken von Schwefelantimon ausgeschieden werden, die man dann für Arsen und den reinsten Goldschwefel für arsenhaltig halten kann. Das Ammoniumcarbonat entzieht selbst dem völlig arsenfreien Goldschwefel sehr geringe Quantitäten Antimonoxyd, die durch einen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser als Schwefelantimon zur Ausscheidung gelangen und die Probe gelb färben. Ein vermehrter Zusatz von Salzsäure führt sie dann wieder in farblose Lösung — Beweis für Antimon!

Stibium sulfuratum nigrum.

Spiessglanz.

Grauschwarze, strahlig-krystallinische Stücke, *welche beim Erwärmen mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickeln.* Spec. Gewicht 4,6 bis 4,7.

*2 g fein*gepulverter Spiessglanz mit *20 ccm* Salzsäure *digerirt und dann* gekocht, löse sich bis auf einen *nicht mehr als 0,01 g* betragenden Rückstand auf.

Die in Vorschlag gebrachten Veränderungen sind theils redactioneller Art, wie die Erwähnung der Schwefelwasserstoffentwickelung mit Salzsäure als einer Identitätsreaction, theils hat die von der Ph. Germ. II vorgeschriebene Prüfung des Arzneimittels eine präcisere Fassung erhalten. Durch die Anwendung eines feingepulverten Spiessglanzes zur Auflösung wird diese Operation ausserordentlich beschleunigt; durch eine längere Digestion, die sich später erst bis zur Siedhitze steigert, findet nur ein unbedeutender Verlust an Salzsäure statt, sodass die vorgeschriebene Menge derselben zur völligen Zersetzung des Schwefelantimons ausreicht. Uebrigens schliesst die Forderung eines Rückstands von nur $^1/_2$ Prozent alle unreineren, bleihaltigen Erze aus. Der Rückstand ist in den reinen Erzen zumeist nur Gangart und besteht nicht bloss aus dem in ihnen enthaltenen Schwefelarsen, dessen grösster Theil mit dem Schwefelantimon zugleich in die salzsaure Lösung eingeht, trotzdem reines Schwefelarsen von Salzsäure nicht aufgenommen wird. Das Mittel möchte für den Veterinärgebrauch auch genügend rein sein, wenn der Rückstand 2 bis 3 Prozent beträgt, im Falle er nicht aus weissem Bleichlorid besteht.

Strychninum nitricum.

Strychninnitrat.

Farblose, sehr bittere Krystallnadeln, welche sich in 90 Theilen kalten, 3 Theilen siedenden Wassers, auch in 70 Theilen kalten, 5 Theilen siedenden Weingeistes auflösen. Ein Stückchen Strychninnitrat, das in kochende Salzsäure fällt, ruft darin dauernd rothe Farbe hervor. Aus der wässerigen Auflösung des Strychninnitrats werden durch *Kaliumbichromat* rothgelbe Kryställchen gefällt, welche in Berührung mit Schwefelsäure blaue bis violette Farbe annehmen.

Wird Strychninnitrat mit Salpetersäure zerrieben, so darf es sich gelblich, aber nicht roth färben; durch Schwefelsäure wird dasselbe nicht gefärbt.

Sehr vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,01.
Maximale Tagesgabe 0,02.

Zur Ausfällung des Strychninnitrats ist das von Ph. Germ. II angewendete Kaliumchromat weniger geeignet als das Kaliumbichromat; auch liefert ersteres gelbe, das Bichromat aber rothgelbe Krystalle. Ausserdem löst sich das Strychninbichromat so schwer in Wasser auf, dass keine „gesättigte“ wässerige Lösung zu seiner Bildung nothwendig ist, wie die Ph. Germ. II normirt. Selbst eine Auflösung von 1 pro Mille Strychninnitrat scheidet noch auf Zusatz von Kaliumbichromat gelbrothe Kryställchen aus.

Styrax liquidus.

Storax.

Durch Auskochen und Pressen der inneren Rinde von Liquidambar orientalis erhaltene klebrige, nur träge vom Spatel abfliessende, wohlriechende Masse von grauer Farbe. In Wasser sinkt dieselbe auch in der Wärme unter; an der Oberfläche zeigen sich nur höchst vereinzelte, farblose Tröpfchen.

100 Theile Storax geben mit 100 Theilen Weingeist in der Wärme eine trübe, graubraune, sauer reagirende Auflösung. Wird diese nach dem Erkalten von den Unreinigkeiten abfiltrirt, so muss sie beim Eindampfen nicht weniger als 70 Theile eines braunen, halbflüssigen Rückstands liefern, in welchem sich erst nach langer Zeit Krystalle bilden.

Zum Gebrauche werde der Storax, *nachdem er durch Erwärmen im Dampfbade von dem grössten Theile des anhängenden Wassers befreit ist*, durch Auflösen *in seinem gleichen Gewichte Weingeist*, Filtration und Wiedereindampfen der erhaltenen Lösung gereinigt. Alsdann stellt derselbe eine braune, *in dünner Schicht durchsichtige*, halbflüssige Masse dar, welche *sich klar in Weingeist*, und bis auf einige Flocken in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol auflöst; Petroleumbenzin nimmt davon *nur wenig* auf.

Die Abfassung, welche die Ph. Germ. II diesem Artikel gegeben, hat den Vorwurf auf sich gezogen, dass darin eine Droge beschrieben werde, welche als solche gar nicht zur Verwendung komme, während über die Eigenschaften des allein gebräuchlichen gereinigten Storax nichts gesagt werde. Aus diesem Grunde wurde in Obigem eine Umänderung der Sätze vorgenommen und zugleich die zur Beschreibung des gereinigten Storax dienenden Bezeichnungen demselben zuertheilt.

Die Reinigung des Storax, welche von der Ph. Germ. II mittelst des übelriechenden Steinkohlenbenzols vorgeschrieben wurde, jedoch deshalb stets ein unangenehm riechendes Präparat ergab, wird nach dem vorherigen Austrocknen im Wasserbade mittelst Weingeist vorgenommen. Man könnte mit gleichem Vortheile ein halbes Volum Aether nehmen; derselbe empfiehlt sich aber weniger durch seine Feuergefährlichkeit. Durch das vorhergehende Austrocknen des stets wasserhaltigen Storax fällt der ungelöste Rückstand minder voluminös aus; auch braucht man dann keinen stärkeren Weingeist anzuwenden, als den officinellen vom spec. Gewicht 0,83.

An Petrolbenzin giebt der Storax stets geringe Mengen ab, sodass man nicht von einer Unlöslichkeit reden kann

Tinctura Colocynthidis.

Coloquinthentinctur.

Zu bereiten aus

Einem Theile Coloquinthen mit den Samen . . . 1

und

Zehn Theilen Weingeist . . . . 10.

Eine Tinctur von gelber Farbe und sehr bitterem Geschmacke, ohne besonderen Geruch.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 1,0.
Maximale Tagesgabe 3,0.

Spec. Gewicht 0,835—0,845,

Tinctura Croci.

Safrantinctur.

Zu bereiten aus

Einem Theile Safran 1

mit

Zehn Theilen verdünnten Weingeistes . . . . . 10.

Eine Tinctur von dunkelpomeranzengelber Farbe, vom Geruche und Geschmacke des Safran.

Spec. Gew. 0,910—0,915.

Tinctura Digitalis.

Fingerhuttinctur.

Zu bereiten aus

Einem Theile getrockneter Fingerhutblätter 1

mit

Zehn Theilen verdünnten Weingeistes . . . . . 10.

Eine Tinctur von dunkelgrüner, *später brauner* Farbe, dem Geruche der Blätter und bitterem Geschmacke.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 1,5.
Maximale Tagesgabe 5,0.

Spec. Gewicht 0,910—0,915. Die Tinctur ändert ihre anfangs schön grüne Farbe mit der Zeit in eine braune um.

Ueber die Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins. I.

Von Dr. G. Kerner und Dr. A. Weller.

Vorbemerkung von Dr. G. Kerner.

Die Frage der Prüfung des Chininsulfats des Handels hatte durch die Aufnahme der von mir (Anfangs 1863, in Fresenius Ztschr. f. analyt. Ch.) empfohlenen „Ammoniakprobe“ einen gewissen Abschluss erlangt. Man erkannte, dass dieselbe mindestens alle bisher vorliegenden officinellen Untersuchungsmethoden an Genauigkeit und Sicherheit übertraf, und ihre, bei einfacher Einhaltung der Vorschrift, leichte Ausführung am wenigsten zu Täuschungen und falschen Beurtheilungen veranlasse. Diese Probe fand daher von selbst den Weg, d. h. Aufnahme in die Pharmacopöen, besonders auch derjenigen Staaten, welche die grössten Chininmengen consumiren, und kann sicher angenommen werden, dass überall zuvor alles bezügliche, anderweitige Material geprüft worden war.

Gegenüber den neueren, verschiedentlich qualificirten Verbesserungs- und Abänderungs-Tendenzen möchte ich mich zunächst im Allgemeinen äussern.

Es kann nicht oft genug betont werden, dass bei der Sichtung, Auswahl und Feststellung gesetzlicher Methoden zur Prüfung der Arzneimittel überhaupt, und besonders der chemischen Medicinal-Präparate, lediglich folgende Gesichtspunkte in den Vordergrund zu stellen und festzuhalten sind.

1) Von einem Medicinal-Präparate muss stets dasjenige Maass von Reinheit in chemischem Sinne verlangt werden, welches dessen Wirkungsweise und Wirkungstragweite für die Arzneibedürftigen und dem Arzte die Stabilität zur Erreichung seines Zieles gewährleistet; — um kein Haar weniger, — aber auch nicht so viel mehr, dass es möglicherweise dem endgültig allein interessirten Consumenten eine unnöthige, nicht einmal einem Luxusgefühle entsprechende Vertheuerung bringen kann.

2) Die Prüfungs-Vorschriften sind für den practischen Apotheker, Droguisten und den revidirenden Medicinal-Beamten, nicht etwa für Berufs-Chemiker, bestimmt und darum auch nur nach den Bedürfnissen und Untersuchungsmitteln dieser Kreise einzurichten. Die Methoden müssen daher nicht etwa nach theoretisch weitgehendster Empfindlichkeit gewählt werden, sondern so, dass

sie sich, bei selbstredend genügender Erreichung der Bedingung sub 1), besonders qualificiren durch:

a. Rasche Ausführbarkeit mit einfachen Mitteln und Apparaten, unter nicht zu viel Cautelen, — auch für weniger Geübte.

b. Zweifellos klares Endresultat, welches möglichst Irrthümer ausschliesst. Veranlassung zu solchen geben oft Endreactionen, welche Beobachtungen verlangen, die entweder nur die genau damit Vertrauten zum richtigen Schlusse führen, oder die auch subjectiv verschieden ausfallen können: wie Polarisation, zeitlich erscheinende precäre Farben-Nuancen, mikroskopische Krystallformen etc. etc.

3) Aenderungen und Aufgabe eingebürgerter Prüfungsarten und Ersatz durch andere sind thunlichst zu vermeiden und nur dann Bedürfniss, wenn das Neue sich nach Hinsicht sub 2) auch wirklich als besser erweist. Andernfalls bringt es dem in erster Linie stehenden Hauptzwecke (sub 1) mehr Schaden, als Nutzen, weil die Hauptinteressenten meist nicht in der Lage sind, zwischen einem Sturme im Glase Wasser (dessen Windrichtung und Motiv) und dem Vortheil wirklicher Fürsorge entscheiden zu können, — und für sie höchstens Zweifel oder Beunruhigung resultirt.

Erwägt man hiernach die Chininprüfungsfrage, so ergiebt sich daraus wohl von selbst, dass sicherlich ihre pharmakodynamische Seite die wichtigere, und dass sie nicht als eine specifisch chemische aufzufassen ist. Ich habe dieselbe auch stets vorherrschend nach dieser Richtung hin im Auge behalten und mich seit 1880 nicht weiter darüber geäussert, folge aber nunmehr den Provocationen hierzu insoweit, als es der Frage selbst nützlich sein kann.

Die Wichtigkeit des Chinins als Arzneimittel mag vielleicht die Ursache sein, dass man über dessen Prüfung so Viel zu lesen hat; aber es werden diese gedruckten Gefühle einestheils veranlasst durch eine alte subjective Liebe zum Chinin, ohne die natürliche Einhaltung der Grenze in obigem Sinne,[1] anderntheils durch neben-

1) Es kann doch wohl kaum als sachgemässer Vorschlag in diesem Sinne gelten, dass, weil wie längst bekannt, die kleinen Antheile von Beialkaloïden beim Chininbisulfat in der Mutterlauge bleiben, man eigentlich

sächliche Motive, oder auch durch chemischen Sport, der, statt Erz zu fördern, nur die Papierhalde vergrössert. Im Wesentlichen drehen sich aber die sonstigen Publicationen um die Frage, ob und wie etwa etwas an der Ammoniakprobe zu ändern und zu bessern sei. — Ob dies nöthig und was ich dazu sage, wurde ich in letzter Zeit von verschiedenen Seiten gefragt.

Vor Allem geht nun wohl aus letzteren Bestrebungen hervor, dass den ersteren Bemühungen Nichts zu entnehmen war, was Besseres und ebenso Einfaches ergab. — Ich kann auch nur wiederholt constatiren, dass die Grundlage meiner Probe als durchaus feststehend zu betrachten ist. —

Im Jahre 1880 habe ich unter der Bezeichnung „Normal-Chinin“ (chem. reines Chininsulfat) auf das Mittel hingewiesen, wie der Maasstab der Probe stets justirt werden kann, und es steht auch fest, dass es wohl bis dato kein anderes einfaches Verfahren giebt, durch welches sich die Anwesenheit von zugemischten Beialkaloïden der Chinarinde in minimalster Menge so leicht durch Titriren erkennen lässt. (Vgl. meine damals publicirten Versuchsreihen.) Ich hob auch stets erneut hervor, dass nur der Maasstab für die officinelle Vorschrift von mir so bemessen wurde, wie dies bei Hinsicht auf die practische Möglichkeit der Chinin Producirenden mit den strengsten Forderungen der Bedingung sub 1) im Einklang zu erachten sei. Practisch liess ich an Selbsterzeugtem mit demselben Maasse stets schärfer messen, ohne deshalb andere Fabrikate öffentlich zu beanstanden, wenn sie auch nur auf der äusserst zulässigen Grenze standen. Jedermann konnte ja, wenn Vergleichung erwünscht, den gegebenen Maasstab leicht selbst anlegen, d. h. mit Ammoniak titriren.

Meine Angaben zur Vorbereitung und Ausführung der Probe stammen aus einer Periode, in der zur Chininfabrikation, wenigstens in der Regel, Rinden dienten, die, ausser Chinin, von Nebenalkaloïden in erheblichen Mengen meist nur die rechtsdrehenden, practisch leicht auszuscheidenden, enthielten, — und es sich hauptsächlich um den Nachweis von absichtlich zugemischten linksdrehenden handelte. Auch im Jahre 1880 (etwas vor- und nachher) war dies so der Fall bei den Cuprea-Rinden. Der Um-

---

nur das stark saure Bisulfat verwenden, oder über den verlustbringenden Weg desselben das gewöhnliche Sulfat bereiten müsste.

stand, dass jetzt vorherrschend nur Cultur-Cinchonen das Material liefern, bedingt ein häufigeres Auftreten linksdrehender Nebenbasen, wie sich von solchen auch kleine Spuren neuerer Arten zu zeigen scheinen. Sind sie dem Sulfat zugesetzt, entgehen sie der Ammoniakprobe nicht, wohl zeigen sie aber eine gewisse Disposition, vom Chininsulfat in eigenthümlicher Weise gebunden zu werden, — latent, wie es O. Hesse s. Z. bezeichnete. Ich konnte mich erst später hierüber vergewissern und constatire hiermit gerne, dass Hesse hierin Recht hatte. Mein früherer Zweifel erklärt sich einfach aus dem Grunde, dass ich damals ausschliesslich mit Cuprea-Chinin arbeitete. — Solche Bindungen können zwar eine Abschwächung der Empfindlichkeit der Ammoniakprobe (nach Ausführung und Maassstab, wie sie gebräuchlich) veranlassen, aber lange nicht in dem Grade, wie man annehmen will. Wäre mir dies im Sinne der Bedingung sub 1), wie heute noch, nicht irrelevant erschienen, hätte ich längst von selbst darauf hingewiesen. Als Chinin noch zu den kostspieligen Arzneien gehörte, war es mehr eine Art von Münzfrage, ob und welche kleinere oder grössere Mengen von Nebenalkaloïden im Chininsulfat geliefert wurden, — es hat sich aber längst, nicht nur theoretisch, sondern auch in ausgedehnter Praxis herausgestellt (in Amerika werden Massen von Cinchonidinsulfat mit kaum oder wenig schwächeren Wirkungsresultaten consumirt), dass diese Chininbegleiter in der Menge, wie sie der Probe entgehen könnten, keinenfalls in irgend denkbarer Weise, den Wirkungswerth des nach seitheriger Auffassung probehaltigen Chinins zu mindern Verlassung geben. (Es handelt sich ja nicht etwa um Strychnin oder Morphin, — und darum kann man gar manche Sternschnuppen, wie z. B. das Cupreïn, ruhig den Specialliebhabern zur Betrachtung überlassen). Dank der Ausdehnung der Rindenculturen ist Chinin nunmehr für die Heilbedürftigen ein billiges Heilmittel geworden und wird es auch bleiben. Hiermit dürfte wohl zugleich von selbst eine Abkühlung in anderer Richtung eintreten, d. h. dem Bestreben billigere, stets viel weniger wirksame Ersatzmittel des Chinins aufzufinden, die Spitze abgebrochen werden, denn Wirkungswerth und Wirkungsart in dem lang erprobten, von der Pflanzennatur erzeugten und derselben entnommenen Chinin wird stets fester stehen und endgültig doch für sicherer gelten, als die Producte auch mit höchstem Drucke arbeitender Autoclaven mit allen ihren Zufälligkeiten.

Zu den linksdrehenden Alkaloïden, welche die Ammoniakprobe beeinflussen können, gehört auch das seither weniger beachtete Hydrochinin, welches aber, wie wir gefunden haben, das Chininsulfat viel häufiger begleitet, als bekannt war. Nach den, bis jetzt mit dem Hydrochinin erhaltenen, therapeutischen Resultaten scheint es, dass sein Wirkungs-Aequivalent dem Chinin gleich, wahrscheinlich sogar noch etwas höher steht. Dies stimmt überein mit meinen Erfahrungen und Versuchen über die Resorption und Wirkungsart des Chinins (vgl. meine bezügl. früheren Mittheilungen in Pflüger's Archiv der Physiologie), wonach die Alkaloïdwirkung am stärksten und dauerndsten ist, so lange und insoweit die Base ohne tiefere Selbständerung, die partiell eintreten kann, im Blutkreislaufe circulirt. Das Hydrochinin widersteht hartnäckig der Einwirkung von Hypermanganaten und deshalb lässt sich theoretisch der Schluss ziehen, dass es nur ein guter Spuren-Begleiter im Chinin sein kann.

Es liegt mir fern, die Arbeiten zu chemischen Aufklärungen gering achten zu wollen und wollte ich mit Gesagtem auch nur den bedingten, nicht immer practischen Werth derselben beleuchten. Ich glaube darum, dass die bei der Frage am meisten betheiligten Consumenten vor der Hand beim Gebrauche des in seitheriger Weise geprüften Chinins ruhig und kühl zuschauen dürfen, wenn zuweilen, oft aus nebensächlichen Gründen, Vielerlei gedruckt wird.

Ich prüfe jede beachtenswerthe Erscheinung und behalte mir auch vor, mich über Chininprobe-Vorschläge zu äussern, insoweit sich damit, unter Vermeidung nutzloser Polemik, ein practischer Nutzen erzielen lässt, wie ich auch ganz unpersönlich die Auffindung einer Chininprobe gerne begrüssen würde, die hinsichtlich der Einfachheit und der dem Zweck entsprechenden Genauigkeit die Ammoniakprobe thatsächlich übertreffen sollte.

Da ich wegen anhaltender Gesundheitsstörung genöthigt bin intensiver practischer Thätigkeit zu entsagen, werden die betreffenden Resultate in Abschnitten und unter wesentlicher Mitarbeit und Redaction des Herrn Dr. Weller zur Mittheilung kommen.

Anwendung der Polarisation bei der Chininprüfung.

Die in vorigem Jahre publicirten Aeusserungen de Vrij's über den Cinchonidingehalt des Chininsulfats des Handels sind in neuester Zeit wiederholt Gegenstand der lebhaftesten Discussion gewesen,

an der sich, ausser diesem Forscher selbst,[1] von deutscher Seite die Referenten der Pharmaceutischen Zeitung,[2] der Eine von uns,[3] Hesse,[4] Vulpius,[5] Gehe,[6] Schäfer[7] u. A. betheiligten, während von französischer Seite in den Sitzungen der Société de Pharmacie de Paris und der Académie de Médecine namentlich Petit, Chastaing, Leger u. A., ferner in besonderen Circularen Armet de Lisle und Taillandier, sowie in einem ausführlichen Gutachten Jungfleisch[8] sich aussprachen.

Wir hatten schon seit einigen Jahren wiederholt ausgedehnte Versuchsreihen über diesen Gegenstand angestellt und glauben jetzt, wo man die Frage so sehr in den Vordergrund drängt, mit Veröffentlichungen nicht länger zurückhalten zu sollen, wenn auch unsere Arbeiten noch nicht völlig beendigt sind.

Da die Frage über die Richtigkeit und Anwendbarkeit der von de Vrij adoptirten, Oudemans'schen polarimetrischen Untersuchungsmethode der Tartrate des Chinins und Cinchonidins, trotz der vielfachen und lebhaften Befürwortung von Seiten de Vrijs Koppeschaars[9] und anderer Forscher, uns noch nicht völlig aufgeklärt erschien, so hielten wir es zunächst für nothwendig, eingehende Versuche hierüber anzustellen, die in ihren wesentlichen Resultaten in diesem ersten Abschnitte mitgetheilt werden.

Zunächst wiederholten wir — vor mehr als 2 Jahren — die bekannten Versuche von Oudemans[10] über das Drehungsvermögen der Tartrate und erhielten, wie vorauszusehen war, nahezu dieselben Ergebnisse. Die angewandten Tartrate des Chinins und Cinchonidins waren aus chemisch reinem Chinin-, resp. Cinchonidinsulfat, durch Fällen mittelst weinsaurem Natrons in heisser Lösung

---

1) Nieuw Tijdschrift voor de Pharm. in Nederland, 1884, p. 10; ebenda, 1886, Kinolog. Studien Nr. 47, 48, 52 u. 53. The Chemist and Druggist, 1886, p. 378.

2) Pharmac. Ztg., 1886, Nr. 41, 47, 48, 86.

3) Ebenda, 1886, Nr. 44.

4) Pharm. Journ. & Transac. (3) XVI, p. 1025.

5) Pharm. Centralhalle, 1886, Nr. 29, 45, 47.

6) Herbstbericht 1886.

7) Archiv der Pharm. (3) 24, p. 844.

8) Journ. de Pharm. et de Chim. T. XIV, p. 43. Referat in Pharm. Ztg., 1886, Nr. 58 und Archiv der Pharm. (3) 24, p. 723.

9) Fres. Ztschr. f. analyt. Chemie 24, p. 362.

10) Lieb. Ann. der Chemie 182, p. 33.

hergestellt, und die so erhaltenen weinsauren Salze aus heissem Wasser nochmals umkrystallisirt worden. Letzteres geschah deshalb, weil es sehr schwer ist, durch einfaches Fällen und Auswaschen ein von Schwefelsäure völlig freies Tartrat zu erhalten. Wir machen hierauf besonders aufmerksam, da ein unter Umständen übersehener Gehalt an Schwefelsäure, resp. an Sulfat, in dem untersuchten Tartrat, eine erhebliche Fehlerquelle in sich schliessen kann, zumal gerade bei der Untersuchung gemischter Tartrate, wie sie in der Praxis vorkommt, ein Auswaschen nur in begrenztem Maasse geschehen darf, wenn man nicht das gegenseitige Verhältniss der verschieden leicht löslichen, weinsauren Salze des Chinins und Cinchonidins in dem Gemische verrücken will. Selbstverständlich ist in diesem Falle auch ein Umkrystallisiren, sonst das bequemste Mittel zur Reindarstellung, nicht zulässig.

Nachfolgende Zusammenstellung giebt das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$, das wir bei genauer Einhaltung der Oudemans'schen Vorschriften mittelst des Laurent'schen Polarimeters erhielten. Die von uns angegebenen Zahlen sind sämmtlich Mittel aus mehreren gut stimmenden Versuchen. Die Oudemansschen Zahlen sind zur Vergleichung in Klammern beigefügt.

	Chinintartrat	Cinchonidintartrat
Concentr. A	$-216,^0 3$ ($-215,^0 8$)	$-132,^0 8$ ($-131,^0 3$)
„ B	$-212,^0 0$ ($-211,^0 5$)	$-130,^0 3$ ($-129,^0 6$)
„ C	$-208,^0 8$ ($-207,^0 8$)	$-129,^0 0$ ($-128,^0 1$)

Unsere Constanten sind durchgehends etwas höher als die Oudemans'schen, stimmen aber immerhin genügend damit überein. Vergleicht man die neuerdings von Hesse[1] mitgetheilten Constanten:

	Chinintartrat	Cinchonidintartrat
Concentr. A	$-216,^0 6$	$-134,^0 6$
„ B	$-212,^0 5$	$-132,^0 0$

mit den oben angeführten, so ergiebt sich, dass unsere Zahlen für $[\alpha]_D$ fast genau in der Mitte zwischen den Hesse'schen und Oudemans'schen Constanten liegen. Welche dieser Zahlen die absolut richtigen sind, ist kaum zu entscheiden, es scheint, als ob die geringen, aber alle im selben Sinne fallenden Differenzen, die bei den eigentlichen Beobachtungszahlen, den Winkelablesungen, natür-

1) Pharm. Journ. u. Transac. (3) XVI, p. 1025 u. Pharm. Zeitung 1886. Nr. 47.

lich noch bedeutend kleiner sind, von der Verschiedenheit der Instrumente herrührten. Ebenso kann der persönliche Fehler beim Anstellen der Beobachtungen immerhin schon ins Gewicht fallen.

Gerade aus diesen Differenzen ergiebt sich nun deutlich der erste schwache Punkt der optischen Methode: die Schwierigkeit, absolut genau stimmende Resultate zu erzielen, resp. die Thatsache, dass an sich ziemlich genau stimmende Winkelablesungen durch Multiplication der Ablesungsfehler ganz bedeutend verschiedenes, specifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ und in Folge dessen auch recht stark variirende Procentzahlen geben können. Jungfleisch hat auf diesen Nachtheil in seinem ausführlichen Gutachten ebenfalls besonders aufmerksam gemacht und verweisen wir auf dessen Ausführungen.[1]

Andererseits können wir ihm, wie auch Hesse, darin nur beipflichten, dass die Methode in geübten Händen und bei genauester Einhaltung aller Bedingungen wirklich ausserordentlich scharfe Resultate liefert. Als Beweis dafür möge kurz der Ausfall von zwei optischen Analysen angeführt werden, welche mit Gemengen von reinem Chinin- und Cinchonidintartrat angestellt wurden.

		Angewandt	Gefunden
1.	Chinintartrat	96,69	96,59
	Cinchonidintartrat	3,31	3,41
2.	Chinintartrat	67,91	67,38
	Cinchonidintartrat	32,09	32,62

Wir hatten ferner, in der Absicht, das Verhältniss von Chinin und Cinchonidin in den Chininsalzen des Handels rascher und genauer, als seither möglich, quantitativ zu bestimmen, eine Reihe von Constanten, wie oben für die weinsauren, auch für die schwefelsauren und chlorwasserstoffsauren Salze, sowie für die reinen Alkaloïde Chinin und Cinchonidin, nach dem Principe der Oudemans'schen Methode, festgestellt und mit deren Hülfe eine grosse Anzahl von künstlich hergestellten Gemischen mit bestem Erfolge analysirt, ähnlich wie dies vor mehreren Jahren Hesse für die Sulfate, jedoch mit Zugrundelegung ganz

1) Auszug in Pharm. Zeitung 1886. Nr. 58. Archiv der Pharm. (3) 24. p. 723.

anderer Constanten, vorgeschlagen hatte.[1] Da jedoch der Einführung solcher Proben in die Praxis unüberwindliche Schwierigkeiten entgegegenzustehen schienen, so sahen wir von einer Mittheilung unserer Versuche ganz ab und halten es auch jetzt für unnöthig, auf nähere Details einzugehen.

Bei der Ausführung von optischen Analysen kommt nun noch ein weiteres, viel wichtigeres Moment in Betracht, nämlich die Reinheit der zu den Analysen verwandten Substanzen. Enthalten diese auch nur kleine Mengen von optisch indifferenten Stoffen, z. B. beigemengte, anorganische Salze, so werden die Resultate sehr wesentlich beeinflusst, noch mehr ist dies der Fall, wenn ein optisch activer, im selben oder gar im entgegengesetzten Sinne drehender Körper beigemengt ist. Jungfleisch deutete diese Möglichkeit in seinem Gutachten an, und in der That ist das Vorhandensein eines dritten, optisch activen Alkaloïds neben Chinin und Cinchonidin, das, wie diese, in den Tartratniederschlag übergeht, in dem Chininsulfat des Handels von Hesse[2] nachgewiesen worden. Die Existenz dieses Alkaloïds, des sogenannten Hydrochinins, in dem Chininsulfat, wie es jetzt, meist aus cultivirten, asiatischen Rinden gewonnen wird, erschien um so wahrscheinlicher, als das Vorhandensein jedenfalls analog constituirter Alkaloïde, des Hydrocinchonins,[3] (von Skraup Cinchotin genannt), im Cinchoninsulfat, des Hydrocinchonidins,[4] (von Hesse früher Cinchamidin genannt) im Cinchonidinsulfat, des Hydrochinidins[5] im

---

1) Lieb. Ann. 205, p. 217. — Pharm. Journ. 1885. III, p. 869. — Vgl. auch Pharm. Journ. 1886. III, p. 818—819.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 854. — 16, 58. — Pharm. Journ. u. Transac. (3) XVI. 1025.

3) Caventon u. Willm, Lieb. Ann. Spl. 7, 247.
Hesse, Lieb. Ann. 166, 254. — 205, 357. — Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 854. — 16, 58.
Skraup, Lieb. Ann. 197, 362 u. 374.
Forst u. Böhringer, Ber. d. deutsch. chem. Ges 14, 436. — 14, 1266. — 15, 519.

4) Hesse, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1683. — 14, 1892. — 15, 854. — Lieb. Ann. 214, 1.
Forst u. Böhringer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1266. — 15, 519.

5) Forst u. Böhringer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1954. — 15, 1656 u. 1659.
Hesse, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 854. — 15, 3008. — 16, 58.

Chinidinsulfat von einer Reihe von Forschern als unwiderleglich nachgewiesen zu betrachten ist. Noch nicht ganz aufgeklärt ist es, ob diese Basen sich im Verlaufe der Fabrikation bilden oder ob dieselben in den Rinden präexistiren, jedoch scheint das Letztere wahrscheinlicher zu sein. Wie schon der Name ausdrückt, unterscheiden sich diese Körper durch einen Mehrgehalt von Wasserstoff, und zwar von 2 Atomen, von den, dem Namen nach ihnen entsprechenden Alkaloïden; in ihren Eigenschaften und Salzen zeigen sie dagegen die grösste Aehnlichkeit mit diesen Basen und sind daher nur äusserst schwer von ihnen zu trennen. Der charakteristischste Unterschied besteht darin, dass die Hydroalkaloïde in saurer Lösung merkwürdigerweise gegen übermangansaures Kali sehr beständig sind und erst nach längerer Einwirkung zerstört werden, während die Salze von Cinchonin, Cinchonidin und Chinidin auf Zusatz von übermangansaurem Kali sich momentan oxydiren. Auf diesem Wege lässt sich denn auch die Trennung und Reindarstellung der Körper am leichtesten ermöglichen. Von den sonstigen Eigenschaften führen wir hier nur noch die Schmelzpunkte an und verweisen im Uebrigen auf die oben angeführten Abhandlungen. Hydrocinchonin schmilzt bei 268° C., Hydrocinchonidin bei 229° bis 230° C., Hydrochinidin bei 166° C., (nach anderer Angabe bei 168° C.).

Was nun den für uns interessantesten Körper, das Hydrochinin, betrifft, so theilt Hesse[1] von ihm folgende Eigenschaften mit: Die Zusammensetzung des Alkaloïds ist $C^{20}H^{26}N^2O^2$, es enthält also 2 Atome Wasserstoff mehr als das Chinin. Der Schmelzpunkt liegt bei 168° C. Das Hydrochinin löst sich sehr schwer in Wasser, leicht in Spiritus und Aether und bleibt beim Verdunsten dieser Lösungsmittel amorph zurück. Mit Chlor und Ammoniak giebt es dieselbe Thalleïochin-Reaction wie Chinin, die sauren Lösungen (in Schwefelsäure oder Salpetersäure) fluoresciren blau. Die Salze sind den entsprechenden Chininsalzen sehr ähnlich und krystallisiren zum Theil auch mit demselben Krystallwassergehalt, die Löslichkeit ist meistens grösser als bei den Chininsalzen. Von dem Chinin unterscheidet sich das Hydrochinin hauptsächlich durch seine Widerstandsfähigkeit gegen Kaliumpermanganat und kann es mit diesem Oxydationsmittel in saurer Lösung längere Zeit in Berührung

1) a. a. O.

bleiben, ohne verändert zu werden. Das Chinin lässt sich von diesem Alkaloïd durch Ueberführen in das saure schwefelsaure Salz (Chinin. bisulfur.) trennen, wobei das Hydrochinin in der Mutterlauge bleibt.

Wir haben die Untersuchungen über dieses Alkaloïd ausführlich wiederholt und die Angaben Hesse's in allem Wesentlichen richtig befunden. Da es von Wichtigkeit ist, das Vorhandensein des Alkaloïds im Chininsulfat des Handels ganz sicher zu constatiren, möge es uns gestattet sein, einige unserer Resultate kurz hier mitzutheilen, ohne dass wir dadurch Herrn Hesse vorgreifen wollen, der eine Abhandlung über denselben Gegenstand in Aussicht gestellt hat.

Zum Zwecke der Darstellung des Hydrochinins gingen wir von der Mutterlauge aus, welche bei Gewinnung des Chinin. bisulfur. erhalten wird, in der das Alkaloïd nach obigen Ausführungen angereichert enthalten sein musste. Um das Chinin noch vollständiger zu entfernen, fällten wir die Alkaloïde aus der Mutterlauge mittelst Aetznatrons, führten sie wieder in die sauren schwefelsauren Salze über, liessen das Chinin als Bisulfat auskrystallisiren und verfuhren mit der Mutterlauge wie oben, und zwar so lange, als noch erhebliche Mengen Chinin als krystallisirtes Bisulfat erhalten wurden. Die schliesslich restirende, möglichst chininfreie Mutterlauge wurde mit kaltem Wasser ziemlich verdünnt und soviel einer mässig concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat zugesetzt, bis eine abfiltrirte Probe, auf weiteren Zusatz eines Tropfens des Oxydationsmittels, die rothe Farbe einige Zeit beibehielt. Die von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Natronhydrat gefällt und das Filtrat des Niederschlags, zur Gewinnung der noch darin gelösten Antheile Alkaloïd, mittelst Aethers ausgeschüttelt. Der Niederschlag, der neben Manganoxydulhydrat das Hydrochinin zum grössten Theile enthalten musste, (etwa gebildetes Dihydroxylchinin, auch Chitenin genannt, bleibt bei dem Ausschütteln mit Aether in der alkalischen Flüssigkeit gelöst), wurde getrocknet und mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde das zurückbleibende, stark gelb gefärbte Alkaloïd mit Schwefelsäure neutralisirt und der Krystallisation überlassen. (Sind diese Krystalle noch nicht ganz indifferent gegen übermangansaures Kali, so löst man sie in verdünnter Schwefelsäure und unterwirft sie nochmals der Oxydation.) Der abgepresste Krystallkuchen wurde aus kochendem Wasser, unter Zusatz von Knochen-

kohle, umkrystallisirt, beim Abkühlen schied sich das reine, in blendend weissen Prismen und Nadeln anschiessende Hydrochininsulfat ab. Das reine Alkaloïd wurde hieraus durch Fällen mit Natronlauge, Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des Letzteren, das Tartrat durch Fällen der kochenden Lösung mittelst weinsauren Natrons und Umkrystallisiren gewonnen. Die Identität des Alkaloïds mit dem Hesse'schen Hydrochinin wurde einmal durch sein Verhalten gegen Kaliumpermanganat, sodann durch den Schmelzpunkt, der genau bei 167—168° C. lag, festgestellt. Die übrigen Eigenschaften stimmen ebenfalls mit den von Hesse angegebenen überein, nur wollen wir eine, von ihm nicht erwähnte Eigenschaft des reinen Alkaloïds hier hervorheben, wodurch sich dieses zugleich vom Chinin einigermaassen unterscheidet: Wenn das in Aether gelöste Alkaloïd durch Destillation vom Aether befreit wird, so hinterbleibt es zunächst zwar amorph, glasig und durchsichtig, sehr bald aber, und zwar um so rascher, je reiner das Alkaloïd ist, beginnt eine Krystallisation durch die ganze trockene Masse, und diese verwandelt sich in concentrisch angeordnete Gruppen von sehr feinen Nädelchen, wobei die vorher durchsichtige Substanz undurchsichtig und porzellanartig weiss wird.[1] Bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung kann man das Alkoloïd in ebenfalls sehr feinen, aber grösseren, Wavellitartigen weissen Nadeln erhalten. Ausser in Aether ist das Alkaloïd leicht löslich in Spiritus, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt es beim langsamen Verdunsten in schönen, perlmutterglänzenden, krystallbenzolhaltigen Blättchen.

Das Hydrochininsulfat krystallisirt in harten, prismatischen, dem chemisch reinen Chininsulfat ähnlichen Krystallen und zwar aus concentrirter, heisser Lösung mit 6 Mol. Wasser. Die Krystalle sind luftbeständig und verlieren das Krystallwasser erst in der Wärme, völlig bei 110°—115° C. Das entwässerte Salz nimmt aus der Luft allmählich wieder Wasser auf. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, bei 19° C. brauchte 1 Theil des wasserfreien Salzes 304,4 Theile Wasser zur Lösung; nach Hesse löst sich bei 15° C. 1 Theil in 348 Theilen Wasser.

---

1) Unter Umständen geht auch reines Chinin aus dem amorphen, glasigen in einen weissen, porzellanartigen Zustand über, jedoch sind Krystalle hierbei nicht zu erkennen.

Das Tartrat krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in prismatischen Krystallen, die dem Chinintartrat täuschend ähnlich sind, in Wasser ist es, wie auch Hesse angiebt, löslicher als letzteres. Bei der optischen Untersuchung nach der Methode von Oudemans erhielten wir für die Concentration B, als Mittel aus zwei gut stimmenden Versuchen $[\alpha]_D = -172{,}81$, während Hesse[1] für dieselbe Concentration $[\alpha]_D = -176{,}9$ fand.

Das Hydrochinin unterscheidet sich ferner noch von dem Chinin durch seinen Herapathit. Wenn die Differenzen in dem Verhalten der beiden Alkaloïde auch gering sind, so sind sie für ein geübtes Auge doch leicht zu erkennen. Versetzt man gleich concentrirte Lösungen von Chinin und Hydrochinin in, mit Schwefelsäure angesäuerten Alkohol mit dem de Vrij'schen Reagens (jodschwefelsaurem Cinchonicin), so wird das Chinin als gelber Niederschlag gefällt, der fast sofort in den charakteristischen, dunkeln Herapathit übergeht. Dieser Chinin-Herapathit zeigt in dünnen Schichten eine eigenthümliche, violettbraune Farbe, während die Farbe des Hydrochininherapathits, der auf Zusatz des Reagens ebenfalls momentan entsteht, bedeutend mehr ins Rothe geht und namentlich im reflectirten Lichte eine ziemlich lebhafte, rothbraune Färbung besitzt. Der Niederschlag des Hydrochininherapathits ist ausserdem viel voluminöser, als der des Chininherapathits und löst sich, in Gegenwart von überschüssigem Reagens, in warmem Spiritus bedeutend schwerer auf als letzterer. Aus der klaren Lösung dagegen krystallisiren beide in derselben Form und mit derselben grünschillernden Oberflächenfarbe. Trocknet man den Hydrochininherapathit und versucht ihn in reinem Spiritus zu lösen, so tritt eine Zersetzung ein, die grünglänzenden Krystalle werden matt und dunkelbraun, und das Filtrat enthält, bei etwa 18 ^{0} C., ungefähr doppelt so viel gelöst, als in einer Lösung des Chininherapathits der Fall ist. Diesen kann man bekanntlich auch längere Zeit mit Alkohol in Berührung lassen, ohne dass er seine schöne Farbe einbüsst.

Um das Vorkommen des Hydrochinins im Chininsulfat noch sicherer zu stellen, haben wir auch aus letzterem direct das Hydrochinin durch Oxydation mittelst $KMnO^4$ dargestellt und erhielten dabei eine Ausbeute von etwa 3 Proc., wie man sieht, eine ziemlich beträchtliche Menge, die zugleich nur als Minimalzahl zu

---

1) a. a. O.

betrachten ist, da bei der Art der Darstellung eine quantitativ genaue Ausbeute nicht zu erwarten steht.

Wir können demnach die Angaben Hesse's über das Vorkommen des Hydrochinins im Handelschininsulfat, das bei Ueberführung des letzteren in Tartrat auch in dieses übergeht, vollauf bestätigen.

Ausser dem Hydrochinin selbst wurden bei obigen Untersuchungen auch noch, allerdings sehr kleine Mengen von Hydrocinchonin und eine noch kleinere Menge eines anderen Alkaloïds aufgefunden, welches wahrscheinlich Hydrocinchonidin war. Ersteres wurde sowohl aus dem alkalischen Filtrate des Hydrochinin-Niederschlags durch Ausschütteln mit Aether, wie aus der Mutterlauge des Hydrochininsulfats erhalten und von dem beigemengten Hydrochinin durch Lösen in Aether, wobei das in freiem Zustande sehr schwer lösliche Hydrocinchonin zurückbleibt, befreit. Das reine, aus Alkohol in sehr schönen, prismatischen Kryställchen gewonnene Alkaloïd schmolz scharf bei 268 ° C. Die schwefelsaure Lösung fluorescirte nicht im Geringsten und behielt, auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Kaliumpermanganatlösung, die rothe Farbe längere Zeit bei. Um genaue, optische Versuche anzustellen, war die erhaltene Menge zu gering, doch liess sich constatiren, dass das Alkaloïd stark, aber etwas weniger als Cinchonin, nach rechts drehte. Namentlich durch die Uebereinstimmung des Schmelzpunktes dürfte die Identität mit Hydrocinchonin genügend erwiesen sein.

Aus den Mutterlaugen des Hydrochininsulfats wurde ferner das zweite, oben genannte Alkaloïd in sehr geringer Menge dargestellt. Es krystallisirte aus heissem, mit etwas kochendem Wasser versetzten Spiritus in blättrigen, perlmutterglänzenden Krystallen, ähnlich wie das Cinchonidin. Der sehr wenig scharfe Schmelzpunkt lag ursprünglich bei 215 ° C., konnte aber durch mehrmaliges Umkrystallisiren bis auf 222 ° C. erhöht werden, jedoch auch dann war derselbe noch nicht scharf, sondern liess auf eine hartnäckig anhängende Verunreinigung schliessen, so dass unsere Vermuthung, dieses Alkaloïd möchte das, höchst wahrscheinlich auch im Chininsulfat enthaltene, Hydrocinchonidin vom Schmelzpunkt 229 ° C. sein, einige Wahrscheinlichkeit gewann. Leider war unser Material zu gering, um die Reinigung noch weiter zu treiben. Das Alkaloïd wird in schwefelsaurer Lösung von $KMnO^4$ ebenfalls nicht angegriffen, in Aether löst es sich in statu nascendi, beim Fällen mit NaOH, leicht auf, scheidet

sich aber bald in, theilweise sehr regelmässig ausgebildeten, rhombischen Blättchen wieder aus. Die Lösung der Krystalle in Schwefelsäure fluorescirt nicht und dreht links. Bei einer anderen Gelegenheit wurde dieses Alkoloïd in etwas grösserer Menge aufgefunden und zwar in der Mutterlauge, die bei dem Umkrystallisiren des rohen Chininsulfats entsteht. Nachdem Chinin und Cinchonidin durch Oxydation mittelst $KMnO^4$ entfernt waren, wurden aus dem Filtrat die Hydroalkaloïde durch Ausschütteln der mit Natron, oder besser mit Ammoniak, alkalisch gemachten Flüssigkeit mittelst Aethers isolirt. Zur Trennung des Hydrochinins von Hydrocinchonidin wurde ebenfalls die verschiedene Löslichkeit beider Alkaloïde in Aether benutzt, jedoch ist diese Differenz viel geringer, als beim Chinin und Cinchonidin, die Trennung daher nur sehr unvollkommen und oftmals zu wiederholen. Das schliesslich in körnigen Kryställchen gewonnene, in Aether schwerer lösliche Alkaloïd wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallirt und so in weissen Blättchen erhalten, die scharf bei 228° — 229° C. schmolzen und demnach denselben Schmelzpunkt zeigten, wie ihn Hesse u. A. für das Hydrocinchonidin fanden.

Durch die vorstehend beschriebenen Versuche können wir nun als bewiesen betrachten, dass in dem Chininsulfat des Handels ausser Cinchonidin auch Hydrochinin in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten sein kann und dass ausserdem kleine, aber nachweisbare Spuren Hydrocinchonidin und Hydrocinchonin darin vorkommen können. Es geht daraus unwiderleglich hervor, dass eine optische Bestimmung des Cinchonidins im Chininsulfat, auch nach der Umwandlung in das Tartrat, ganz illusorische Resultate geben muss, da bekanntlich schon in einem Gemenge von 3 Alkaloïden, namentlich von 3 in derselben Richtung drehenden, eine quantitative Bestimmung derselben auf optischem Wege, der unvermeidlichen Versuchsfehler halber, sehr unsicher ist. Aus diesem Grunde können denn auch die Angaben de Vrijs und anderer Forscher über den Cinchonidingehalt des Chininsulfats des Handels auf absolute Richtigkeit keinen Anspruch machen.

Wir betonen zwar wiederholt und ausdrücklich, dass die optische Methode bei der Untersuchung von reinen Gemischen, d. h. von solchen, die nur zwei bekannte Alkaloïde enthalten, nicht allein sehr gute, sondern sogar die schärfsten Resultate liefert, müssen aber eben so bestimmt behaupten, dass die-

selbe sich aus oben angeführten Gründen für eine officinelle Probe durchaus nicht eignet.

In dem in einiger Zeit folgenden zweiten Abschnitte werden wir die wichtigsten, in letzter Zeit vorgeschlagenen, neuen Methoden zur Prüfung des Chininsulfats und Abänderungen von schon bekannten einer ausführlichen, kritischen Besprechung unterziehen und zugleich unsere eigenen darüber angestellten, experimentellen Beobachtungen mittheilen.

Sumpfgas in den Luftblasen unter dem Eis.

Von Schelenz in Rendsburg.

Häufig beobachtet man unter dem Eise hellere Stellen, von Luftblasen in oder unter der Eisfläche herrührend. In grosser Menge fanden sich dieselben in diesem Winter in einer in der Nähe Rendsburgs nördlich gelegenen Ausbuchtung der Eider, der sogen. „Arme-Sünderbucht". Dieselbe ist seit einigen Jahren dazu bestimmt, den Schlick, den grosse Baggermaschinen vom Boden verflachter Fahrwasserstellen heraufholen, aufzunehmen, indem die beladenen „Baggerschuten" in dieselbe hineinfahren und ihren Inhalt durch Fallenlassen ihres in Charniren beweglichen Bodens versinken lassen. Dass dieser Schlick, zum grössten Theil sicher verwesende organische Substanzen, viel Sumpfgas produciren würde, war anzunehmen und der Gedanke, das dasselbe in den Eisluftblasen enthalten sein würde, lag nahe, eben so wie die Art des Beweises. Bohrt man mit einem eisernen Stachel (Stockspitze etc.) ein Loch in das Eis bis in die Blase, was sehr leicht ist, so entweicht das in ihr enthaltene Gas gelegentlich recht heftig und brennt, angezündet, häufig so intensiv wie die Flamme einer Löthlampe. Nimmt man statt des eisernen Dorns ein schräg zugespitztes dünnes Gasrohr, so kann man dieselbe Erscheinung bequemer an der Spitze des Rohres hervorrufen.

Ueber dieses wahrscheinlich bei jeder unter dem Eis vorkommenden Luftblase so leicht zu constatirende Vorkommen des Sumpfgases habe ich keine Angaben finden können und schien mir die Notiz immerhin interessant genug, um sie mitzutheilen.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Ueber Bereitung und Aufbewahrung von Aqua destillata. — Um den vielen Mängeln, die das in gewöhnlicher Weise bereitete destillirte Wasser hat, entgegenzutreten, verfährt E. Mylius bei der Darstellung folgendermaassen: Das destillirte Wasser läuft aus dem Kühlapparate in gewohnter Weise in eine Vorlage, welche vor Einfallen von Staub möglichst geschützt ist; wenn die Vorlage voll ist, wird sie in ein Kohlenfilter ausgeleert, welches aus einem mit Deckel versehenen Thongefäss, in dessen Wand am Boden ein Glasrohr eingefügt ist, besteht. In dieses, 8 bis 10 oder auch mehr Liter fassende Thongefäss wird das destillirte Wasser gegossen. Es läuft von dort durch die ziemlich dünn ausgezogene Spitze des Glasrohrs durch den Deckel eines terrassenartig darunter stehenden Gefässes auf eine horizontal stehende sehr flache Schale (einen Thondeckel oder dergl.), die an ihren Rändern eingekerbt ist. Nachdem es diese gefüllt hat, läuft es über den Rand in so vielen Bächlein, als Kerbe da sind, auf Kohlenstückchen von Bohnengrösse. (Die Holzkohle ist frisch ausgeglüht, dann bis zu erforderlicher Grösse zerstossen, durch Sieben von Staub befreit und mit Wasser gewaschen.) Es sickert über die Kohlen, sammelt sich am Boden, der mit Glaskugeln bedeckt ist (Scherben mögen wohl ebenso gut sein) und läuft durch ein Glasrohr, welches am Boden eingefügt und mit einem Schlauch beweglich gemacht ist, in ein drittes untergesetztes, das Sammelgefäss, durch den dasselbe schliessenden Kork. Dort angelangt, ist das Wasser geruch- und geschmacklos und bleibt klar. In der ersten Zeit nach Neubeschickung des mit der Zeit unbrauchbar werdenden Kohlenfilters muss es noch ein Papierfilter passiren. — Die beschriebene Einrichtung ist mit dem Material ausgeführt, wie es in jeder Thonwaaren- oder Glashandlung käuflich ist, sie kann aber auch gewiss mannigfach abgeändert oder hübscher gemacht werden.

Um das in der Officin selbst nöthige destillirte Wasser immer fix und fertig und ganz klar zur Hand zu haben, bedient sich M. folgender Einrichtung: In einem mit Hahn versehenen, gut verzinnten cylindrischen Kupfergefässe hängt ein zweiter Cylinder von demselben Stoff, beide geschlossen durch einen Deckel. An dem äusseren Gefässe befindet sich ein beweglicher Henkel, wie an einem Eimer. Das innere Gefäss ist unten offen und die Oeffnung mit dichter Leinwand überbunden; dasselbe ist so gross, dass es mehr fasst, als den täglichen Bedarf an destillirtem Wasser und wird alle Morgen im Laboratorium mit Wasser gefüllt. Aus dem Hahne werden nun die Standflaschen für die Receptur nach Bedarf gefüllt. Ist der Raum zwischen den beiden Gefässen geleert, so läuft durch die Leinwand wieder Wasser nach, den Raum wieder füllend. Auf diese Weise erhält man ohne irgend welche Aufmerksamkeit und Arbeit stets klares Wasser. Nebenbei bemerkt, darf man Filz und Flanell für Filter zu destillirtem Wasser nicht verwenden. (*Pharm. Centralh.* 27, *631.*)

Eine neue Methode zur Prüfung des Chininsulfats auf Nebenalkaloïde der Chinarinden hat O. Schlickum, unter Benutzung der von de Vrij aufgefundenen Chininchromat-Probe (vergl. Archiv 1. Decemberheft vor. J. und 1. Januarheft dies. J.), ausgearbeitet. Verf. fand, dass nicht allein das Chinin, sondern auch das Cinchonin mit der Chromsäure ein Salz bilden, welches bei mittlerer Temperatur 2000 Theile Wasser zur Lösung verlangt, dass dagegen die Chromate des Chinidins und Cinchonidins viel leichter löslich in Wasser sind. Weiter stellte er fest, dass eine kaltgesättigte Chininchromatlösung durch Aetzalkalien nicht mehr getrübt wird, überhaupt gar keine Veränderung erleidet, selbst nicht bei längerem Stehen, weil das Chininhydrat nicht schwerer löslich ist in Wasser als das Chininchromat. Scheidet man

daher eine Chininlösung mittelst chromsauren Kalium (Kalium chromatum flavum) aus und wartet die vollständige Auskrystallisirung ab, wozu mindestens 4 Stunden gehören, so verursacht Natronlauge im Filtrate gar keine Veränderung, selbst nicht innerhalb 24 Stunden — sofern das Chinin rein war. Enthält das Chininsalz jedoch Cinchonin, Chinidin oder Cinchonidin, so wird, wenn diese in nicht gar zu feinen Spuren zugegen sind, eine flockige oder undurchsichtige Trübung durch Natronlauge im Filtrate hervorgerufen, und zwar bei Gegenwart des Cinchonins deshalb, weil dieses Alkaloïd viel schwieriger löslich ist nicht allein als das Chinin, sondern auch als sein eigenes Chromat. Man kann die Löslichkeit des Cinchonins auf $^1/_{4000}$ annehmen. Daher trübt Natronlauge eine kaltgesättigte Cinchoninchromatlösung. Das Nämliche gilt für die beiden anderen Alkaloïde, das Chinidin und Cinchonidin, deren Chromate viel löslicher in Wasser sind, etwa im Verhältnisse wie 1 : 400. Ihre Chromatlösungen werden durch Natronlauge stark getrübt.

Man kann also sagen: Wird eine Chininsulfatlösung mit Kaliumchromat ausgefällt und mindestens 4 Stunden bei Seite gestellt, so trübt sich das Filtrat auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge nicht, wenn das Chininsalz frei ist von den anderen Alkaloïden; eine sofort oder nach einiger Zeit eintretende Ausscheidung zeigt Nebenalkaloïde mit Sicherheit an. Verf. hat demgemäss der Prüfungsmethode folgende Fassung gegeben:

„0,5 g Chininsulfat wird mit 10 g Wasser zum Sieden erhitzt und alsdann 0,15 g zerriebenes Kaliumchromat zugegeben. Die wohlumgeschüttelte Mischung wird zum Erkalten bei Seite gesetzt und bisweilen umgerührt. Nach wenigstens 4 Stunden wird sie auf ein Filter gebracht und das Filtrat mit 1 Tropfen Natronlauge versetzt. Es darf weder sofort, noch nach einer Stunde eine Ausscheidung erfolgen.“

Die Methode weist das Cinchoninsulfat bis zum halben Procent, Cinchonidin- und Chinidinsulfat bis zu einem Procent herab nach. Da diese Nebenalkaloïde keine Verfälschungen bedeuten und therapeutisch dem Chininsulfate ähnlich, wenngleich schwächer wirken, so leuchtet gewiss ein, dass ein noch weiter gehender Nachweis die Bedeutung verliert. Wir können uns bei einem Chininsulfate, welches nicht mehr als 1 Procent Chinin- resp. Cinchonidinsulfat oder $^1/_2$ Procent Cinchoninsulfat enthält, vollauf beruhigen. Ein solches Präparat kann unbedenklich als den Ansprüchen an pharmaceutische (nicht chemische) Reinheit entsprechend angesehen werden.

Das ganze Verfahren bewegt sich im Rahmen der gewöhnlichsten chemischen Operationen, man kommt in keiner Weise in unsicheres Schwanken. Die einzige Bedingung ist, dass man die vollständige Auskrystallisirung des Chininchromats abwartet, wozu in gewöhnlicher Temperatur 4 Stunden vollauf ausreichen.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass zur Prüfung anderer neutraler Chininsalze, z. B. Chininum hydrochloricum, eine Ueberführung in Sulfat nicht nöthig ist, wie dies für die Kerner'sche und Hesse'sche Probe der Fall; vielmehr kann man direct die Lösung von 0,5 g genannten Salzes in 10 ccm heissem Wasser durch 0,15 g Kaliumchromat fällen und nach 3—4 Stunden das Filtrat mit Natronlauge prüfen. Saure Chininsalze, wie Chininum bisulfuricum, sind jedoch zuvor in neutrale zurückzuführen, da die freie Säure lösend auf das Chininchromat einwirkt. Das saure schwefelsaure Chinin muss zuvor mit etwas Ammoniak zur Trockne verdampft werden, worauf man den Rückstand, wie oben für das Chininsulfat angegeben, behandelt. (*Pharm. Zeit.* **32**, *23*).

Arsenhaltiges Chloroform. — Bei der Prüfung von Chloroform nach den Angaben der Pharmakopöe erhielt L. Scholvien zu verschiedenen Malen eine Reaction, die anscheinend von einem Chlorgehalt herrührte, bei näherer Untersuchung sich aber unerwarteter Weise als von Arsen herstammend entpuppte. Verf. lässt es dahingestellt sein, in welcher Weise Arsen in das Chloroform gelangen kann, ob durch Verwendung von arsenhaltigem Chlor-

kalk oder arsenhaltiger Schwefelsäure bei der Fabrikation, thatsächlich hat er in mehreren Sorten Chloroform Arsen gefunden und es verdient dieser Umstand jedenfalls vollste Beachtung.

Zur schnellen Prüfung von Chloroform auf Arsen empfiehlt Sch. das Ausschütteln desselben mit verdünnter Kalilauge, Eindampfen und Ermittelung des Arsens entweder durch Schwefelwasserstoff, durch den Marsh'schen Apparat oder sehr bequem nach der Bettendorf'schen Methode. Im Uebrigen ist zu bemerken, dass die Prüfung der Pharmakopöe auf Chlor bei Anwendung einer neutralen Silberlösung vollständig hinreicht, um arsenhaltiges Chloroform von der Verwendung auszuschliessen. Die Angabe Thümmel's (Archiv 222, 803), dass ein Uebereinanderschichten der Silberlösung und des Chloroformwassers ohne ein Mischen beider Flüssigkeiten nicht gut möglich sei, ist nicht zutreffend; bei langsamem Aufgiessen oder bei Anwendung eines Tropfgläschens bleiben beide Flüssigkeiten in genügender Weise getrennt. (*Apoth. Zeit. 1887, Nr. 3.*)

Ueber Extracte. — In einem „Unsere heutigen Pflanzenextracte" überschriebenen grösseren Artikel bespricht O. Schweissinger, dem die Pharmacie schon so viele schöne Arbeiten über Bereitung, Prüfung und Werthbestimmung der Extracte (vergl. d. vor. Jahrg. des Archivs und Heft 1 dies. J.) zu verdanken hat, die Principien der Extractbereitung überhaupt und die Mittel, um die heutigen Extracte durch solche von rationeller Form und genauer bestimmbarem Gehalt zu ersetzen.

Bei der Frage, welche Form von Extracten den Vorzug verdiene, kommen in Betracht möglichste Gleichheit in der Zusammensetzung, gute Haltbarkeit und bequeme Form für die Dispensation. Die bekanntesten Extractformen sind:

I: a) Extracta tenuiora, b) — spissiora, c) — sicca, d) — narcotica c. Pulv. rad. Liquirit. exsiccata, wie sie sämmtlich officinell sind. Von in Deutschland nicht officinellen Formen sind zu nennen

II: a) Extracta fluida U. St. Ph., b) Abstracta U. St. Ph. und c) Extracta solida Helfenberg..

Die Gruppe I umschliesst diejenigen Formen, welche nicht von einer bestimmten Menge der Droge ausgehen, sondern unbekümmert um die Extractmenge, nur auf eine bestimmte Consistenz gebracht werden; die Gruppe II dagegen enthält diejenigen Extracte, welche von einer bestimmten Menge der Droge ausgehen und durch Zusatz von Alkohol oder Zucker resp. Milchzucker auf ein bestimmtes Gewicht gebracht werden.

Bei Bereitung der zur Gruppe I gehörigen Extracte zum Ausziehen soll bald Weingeist, bald Aether, oder Aetherweingeist, Wasser oder verdünnter Weingeist verwendet werden; einmal werden die unwirksamen schleimigen Theile ausgeschieden, das andere mal dem Extracte belassen; die Bedingung endlich, dass die narkotischen Extracte nur aus frischen Kräutern bereitet werden sollen, hat dazu geführt, dass häufig sehr ungenügende Waare zur Verwendung kommt und dass, wie die Extracte überhaupt, so insbesondere die narkotischen Extracte zu einem Handelsobject geworden sind, für dessen Werthbeurtheilung die Pharmakopöe keinen genügenden Anhalt giebt.

Die zur Gruppe II gehörigen Fluid-Extracte werden bekanntlich in der Weise gewonnen, dass die Substanz fein gepulvert, je nach Bedürfniss mit reinem, verdünntem oder angesäuertem Weingeist befeuchtet, in den Percolator gebracht und nach zweitägiger Maceration unter Nachgiessen des Vehikels verdrängt wird. Da das Gewicht des zu gewinnenden Fluid-Extractes gleich sein soll dem Gewicht der in Arbeit genommenen Substanz, so reservirt man 70 bis 90 Procent, auf das Gewicht der Substanz berechnet, vom zuerst abtropfenden Auszug, dampft das Nachlaufende ein, nimmt den Rückstand im reservirten Vorlauf auf und bringt mit Weingeist auf das Gewicht der in Arbeit genommenen Substanz.

Auch bei den Abstracten geht man wie bei den Fluid-Extracten vom Gewicht der Substanz aus; man percolirt die feingepulverte Substanz mit

Weingeist, bez. verdünntem Weingeist, reservirt die zuerst gewonnene Tinctur, dampft den Nachlauf auf ein bestimmtes Gewicht ein, vereinigt nun beide und trocknet mit einer entsprechenden Menge Milchzucker ein, so dass schliesslich die Hälfte vom Gewicht der in Arbeit genommenen Substanz erzielt wird.

Ein Analogon zu den Fluid-Extracten und Abstracten bieten die in Helfenberg dargestellten Extracta solida; dieselben, ursprünglich als Ersatz für Infusa eingeführt, sind im Vacuum eingedampfte, mit Zucker und Milchzucker versetzte wässrige Auszüge, welche sich zu den respectiven Substanzen wie 1 : 1 verhalten. Bis jetzt sind nur wenige dieser Extracte in die Praxis eingeführt, haben aber der Erwartung trotz der anfänglich geäusserten Bedenken überall entsprochen, wozu noch kommt, dass sie wegen ihrer Trockenheit der Zersetzung gar nicht unterliegen und ausserdem leicht zu dispensiren sind.

Ueberblickt man die vorstehend geschilderten jetzt gebräuchlichen Formen der Extracte, so kann man nicht in Zweifel sein, dass die Gruppe II den Vortheil grösserer Zuverlässigkeit hat, und, vorausgesetzt, dass stets bestes Rohmaterial verwendet wird, im Allgemeinen bessere Präparate liefern wird. Ausserdem lässt sich die Werthbestimmung für die letzteren Präparate genau so gut durchführen, wie für die ersteren. Aber selbst diejenigen Präparate, für welche eine Werthbestimmung heute noch nicht stattfinden kann, verdienen in dieser Form den Vorzug, da sie eine Vereinfachung der Dosentabelle und eine internationale Annäherung mit sich bringen würden. (*Pharm. Centralh.* 27, *617.*)

Mel depuratum. — O. Kaspar giebt folgende Vorschrift zur Bereitung: 1 kg Honig wird mit 4 kg Wasser eine halbe Stunde lang im kochenden Wasserbade erhitzt, dann mit je 10 g Holzkohlenpulver und zerrissenem Fliesspapier versetzt und noch eine halbe Stunde erhitzt. Nach 24stündigem Stehenlassen wird filtrirt, die klare Flüssigkeit im Wasserbade auf 1 kg abgedampft und zum Erkalten hingestellt; hierauf wird das specif. Gewicht gesucht und eventuell durch Wasserzusatz auf 1,32 gebracht. Die Einhaltung dieser Zahl ist nöthig, weil die Erfahrung gezeigt hat, dass ein depurirter Honig von 1,30 spec. Gewicht wenig haltbar ist, ein solcher von 1,33 aber leicht krystallisirt. Der so dargestellte Honig ist goldgelb, völlig klar, von gutem Aroma und enthält keine fremden Substanzen, wie es bei den Reinigungsverfahren mit Bolus, Magnesia, Tannin etc. fast immer der Fall ist. — Bezüglich der Prüfung des Rohhonigs bemerkt Verf., dass sich die Forderung der meisten Pharmakopöen, der Honig solle im Alkohol sich völlig klar lösen, nicht aufrecht erhalten lasse, weil, wie schon Hänle gefunden hat, bestimmte Sorten Waldhonige (Coniferen) mit Alkohol immer eine Trübung, ja selbst Fällung geben; dass ferner auch die besten Honige schwach sauer reagiren, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man Honig direct auf angefeuchtetes blaues Lackmuspapier bringt. (*Schweiz. Wochensch. f. Pharm.*)

Secale cornutum sine oleo. — Die Prüfung des Mutterkornpulvers auf einen Gehalt an fettem Oel geschieht nach Holdermann am besten in der Weise, dass man einige Gramm des Pulvers in Gestalt eines Kegels auf einem Stück weissen Papiers aufhäuft, die Spitze des Kegels mit einem Löffelchen eindrückt und in diese Vertiefung so viel Aether giesst, dass das gesammte Pulver davon durchfeuchtet wird. Der Aether breitet sich auf dem Papiere aus und wird, wenn das Pulver völlig ölfrei war, beim freiwilligen Verdunsten keine Spuren hinterlassen, während sich ein noch vorhandener Oelgehalt durch gefärbte und durchscheinend gewordene Ringe um den Kegel herum zu erkennen giebt.

Das aus Mutterkornpulver durch Extraction mit Aether gewonnene fette Oel giebt nach Verf. einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung des Alters der zum Pulver verwendeten Waare; das Oel aus gutem frischen Mutterkorn ist ziemlich hell gefärbt und anfangs ganz flüssig, das aus altem Mutterkorn

dagegen ist dunkel gefärbt und wird nach Verdampfung des Aethers rasch durch die ganze Masse butterartig fest.

Weiter macht Verf. darauf aufmerksam, dass, wenn aus dem entölten Mutterkornpulver der Aether wieder gewonnen wird, wohl ein anscheinend staubig trocknes Pulver hinterbleibt, das indess noch den Wassergehalt des Aethers zurückhält und in Folge hiervon beim Aufbewahren in verschlossenen Gefässen gern „muffig“ wird, ja sich ganz mit Penicillium-Mycelfäden durchsetzt. Es ist deshalb nöthig, das mit Aether erschöpfte Pulver noch scharf nachzutrocknen.

Endlich dürfte es sich nach Verf. empfehlen, von dem nur in entöltem Zustande vorräthig zu haltenden Pulver auch zu verlangen, dass es ein Infusum von der charakteristischen Violettfärbung gebe, weil man hierin ein sicheres Merkmal besitzt, um alte verlegene Waare von frischer zu unterscheiden. (*Süddeutsche Apoth. Zeit.*)

Das specifische Gewicht des Wachses bildet neben der unerlässlichen Titrationsprobe von Hübl einen nicht unwesentlichen Factor für die Beurtheilung eines Bienenwachses. Nothwendig ist jedoch, wie E. Dieterich in einer grösseren Versuchsreihe dargethan hat, dass die Bestimmung des specif. Gewichts nach einem einheitlichen Verfahren geschehe, weil so erst ausserordentlich differirende Werthe erhalten werden. Dieterich empfiehlt die Hager'sche Methode und folgendermaassen zu verfahren:

„Am Rand einer nicht zu grossen Weingeistflamme erhitzt man ein grösseres Stück Wachs bis zum Abschmelzen eines Tropfens. Man lässt denselben in ein flaches mit Weingeist gefülltes Schälchen fallen, nähert aber das Wachsstück dem Niveau des Weingeistes so viel wie möglich, damit ein Herabfallen aus grösserer Höhe nicht ein Einschliessen von Luft in die Perle mit sich bringt. Man stellt so von jedem Wachsbrot ungefähr ein Dutzend Perlen her, legt dieselben auf Löschpapier und lässt sie hier bei gewöhnlicher Zimmertemperatur 18—24 Stunden liegen Man mischt nun 8 Proben verdünnten Weingeistes im spec. Gewicht von 0,960 — 0,961 — 0,962 — 0,963 — 0,964 — 0,965 — 0,966 — 0,967 und lässt die Wachsperlen der Reihe nach in den Weingeistverdünnungen schwimmen. Das spec. Gewicht derjenigen Flüssigkeit, in welcher sich die Perlen in der Mitte in der Schwebe halten, also weder zu Boden fallen, noch obenauf schwimmen, ist massgebend. Einzelne lufthaltige Perlen werden stets darunter sein und sind zu entfernen.“

Nebenbei bemerkt Dieterich noch, auf Grund der von ihm alljährlich nach Hunderten ausgeführten Bestimmungen, dass die Grenze des specif. Gewichtes von gelbem Wachse bei 0,963 und 0,966 liege. (*Pharm. Zeit.* **32**, *37.*)

Chininpillen bereitet man nach Waage am besten durch Anstossen von Chininhydrochlorat mit Salzsäure, ohne allen weiteren Zusatz. Auf 5 g Chininhydrochlorat sind etwa 6 Tropfen (wechselnd nach der Grösse der Tropfen) Salzsäure nöthig; da ein Tropfen Säure zuviel die Pillenmasse schmierig macht, hat der Säurezusatz sehr vorsichtig zu geschehen. Mit der richtigen Menge Säure erhält man eine vorzügliche Pillenmasse, die sich leicht verarbeiten lässt und Pillen giebt, die schön weiss aussehen, bald hart werden ohne ihre leichte Löslichkeit einzubüssen und auch an feuchter Luft nicht weich werden oder sonstwie verderben. (*Pharm. Zeit. f. Russl.* **25**, *813.*)

Ein gutes Excipiens für Pillenmassen mit ätherischen Oelen oder Balsamen bildet das pulverisirte gelbe Wachs, welches man durch Verreiben von Wachs mit der gleichen Menge harten Zuckers unter Zusatz von einigen Tropfen Alkohol unschwer erhält. Zwei Theile dieser Mischung geben mit einem Theil des Balsams oder ätherischen Oeles und etwas Amylum oder dergl. eine gute, nicht zu voluminöse Masse. (*Durch Pharm. Zeit.*)

Zum Nachweis künstlicher Farbstoffe in Wein und Fruchtsäften. — Curtmann verwendet die bekannte A. W. Hofmann'sche Isonitril-Reaction zum Nachweis von Chloroform umgekehrt zur Entdeckung von Anilinfarb-

stoffen, speciell der zur Färbung künstlicher Weine und Fruchtsäfte gebrauchten Rosanilinderivate. 4 ccm Wein werden mit 2 Tropfen Chloroform und 4 ccm Kalilauge etwa eine Minute mässig erwärmt und dann zur Austreibung des Chloroforms aufgekocht. Der entstehende, durchdringende, unverkennbare Geruch des Isonitrils zeigt die Anwesenheit der geringsten Spur eines Anilinderivats an. Mit Fuchsin als Färbemittel ist die Reaction sehr scharf, weniger mit Rosanilinsulfosäure, es muss hier erst einige Zeit mit Kalilauge digerirt werden. Methylviolett und Chrysanilinsalze erfordern vor dem Zusatze von Chloroform und Kalilauge eine Behandlung mit Säure. (*Amerik. Pharm. Rundschau* 4, *271.*)

Bestimmung des Entfärbungsvermögens der Knochenkohle. — Zu dieser, ausser in Zuckerfabriken, auch im analytischen Laboratorium manchmal vorkommenden Arbeit theilt G. Laube eine Methode mit, welche ohne besondere Apparate leicht ausführbar ist und den betreffenden Zwecken vollkommen entsprechende Resultate liefert. Aus guter Knochenkohle entfernt man eventuell weissgebrannte, fehlerhafte Stücke, verwandelt dieselbe in ein feines Pulver, trocknet dieses bei 110° und bewahrt es als „Normalknochenkohle“ auf. Anderseits löst man 50—100 g Karamel (sogenannte Zuckercouleur, wie solche in den Liqueurfabriken zu haben ist) in gleichviel Wasser, giebt 100 ccm Alkohol hinzu, verdünnt das Ganze auf 1 Liter, lässt die Flüssigkeit einige Tage absetzen, filtrirt dann und bewahrt sie als „Normalfarbe“ auf. Mittelst dieser Normalfarbe bestimmt man nun den Entfärbungscoëfficeinten der Normalkohle, indem man 5 g der letzteren mit 200 ccm Wasser in einem Kolben zum Sieden erhitzt, 10 ccm von der Farbstofflösung hinzugiebt, noch 10 Minuten gelinde weiter kochen lässt, wobei man das Verdunsten des Wassers durch einen Rückflusskühler vermeidet, dann durch ein doppeltes Faltenfilter filtrirt. Jetzt misst man 200 ccm Wasser ab und lässt aus einer Messpipette so lange von der Normalfarbe hinzufliessen, bis die Flüssigkeit mit dem Filtrat von der Normalkohle genau gleiche Farbenintensität zeigt, was sich am besten in Reagircylindern von gleichem Durchmesser beobachten lässt. Gesetzt, man hätte zur Erlangung gleicher Farbenintensität den 200 ccm Wasser 2,1 ccm Normalfarbe zufügen müssen, so ergiebt sich als von der Knochenkohle entfärbt 10,0 ccm — 2,1 ccm = 7,9 ccm.

Liegt nun eine Probe Knochenkohle zur Untersuchung vor, so bringt man dieselbe durch Pulverisiren ganz genau auf den Feinheitsgrad der Normalkohle und verfährt im Uebrigen, wie vorher angegeben. Wären dann beispielsweise durch 5 g Normalkohle 7,9 ccm Normalfarbe entfärbt worden, von der zu untersuchenden Kohle aber nur 5,5 ccm, so würde das Entfärbungsvermögen der letzteren (im Vergleich zur Normalkohle) = 70 Procent sein. (*Pharm. Centralh.* 27, *614.*) *G. H.*

Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspflege.

Bier und Branntwein. — C. G. Zetterlund berichtet (Deutsche Chemiker-Zeitung 86, Nr. 42, 367) über Ergebnisse der Untersuchung von Hopfen. Angewendete Methoden:

A. Botanische Untersuchung.

Die Reinheit wurde dadurch bestimmt, dass 50 g Hopfen abgewogen und mit einer Schere die Stiele abgeschnitten wurden, welche mit anderen Verunreinigungen gewogen und nach Procent bestimmt wurden.

Das Gewicht von 100 Fruchtzapfen. Von den bei der Reinheitsbestimmung von Stielen u. s. w. befreiten Fruchtzapfen wurden 100 abgezählt und gewogen.

Hopfenmehl (Lupulin). Ungefähr 10 g Fruchtzapfen wurden über einem Haarsieb mit 0,5 mm weiten Löchern mittelst einer Pincette zerpflückt.

Herkunft		Botanische Untersuchung							Chemische Untersuchung				
		Gewicht von 100 Zapfen	Reinheit	Hopfenmehl (Lupulin)	Deckblatt	Rippen	Perigone	Same	Wasser	Asche	Gerbstoff	Harz	Alkohol-extract
		g	Proc.	Procente					Procente				
Spalt	Bayern	17,74	98,45	11,10	75,95	9,36	2,91	0,68	12,62	7,01	4,43	7,43	32,40
Kinding	Bayern	12,94	98,57	10,50	75,33	10,48	3,69	0,00	14,93	6,94	3,98	9,10	32,44
Au	Bayern	15,22	98,11	16,59	70,51	8,45	4,33	0,12	13,16	6,77	4,20	11,57	35,57
Wolezach	Bayern	15,78	97,54	15,54	73,40	8,29	2,59	0,18	11,92	7,12	3,36	9,18	35,03
Aischgrund	Bayern	13,51	96,41	13,52	70,17	11,92	2,10	2,29	10,09	7,62	3,69	12,80	38,20
Hersbruck	Bayern	10,12	94,72	12,75	68,15	12,70	1,98	4,42	11,25	7,41	4,03	10,62	36,30
Baden		19,95	98,64	11,70	77,29	7,28	3,17	0,56	11,82	7,56	3,78	11,21	39,23
Posen		13,91	97,81	13.42	73,23	10,90	2,35	0,10	11,64	7,11	4,37	9,50	37,25
Elsass		14,57	98,40	11,83	72,93	10.31	4,61	0,32	11,90	6,63	3,41	13,80	37,38
Altmark, Brandenburg		11,83	96,9	10,42	63,25	13,52	2,22	0,50	12,02	7,52	3,93	9,14	39.89
Württemberg . . .		15,85	98,59	13,19	72,36	11,51	2,08	0,86	10,14	6,31	3,67	15,42	41,71
Saaz	Böhmen	18,31	98,46	13,58	72.95	9,05	3,71	0,71	9,66	7,18	3,91	11,61	38,79
Auscha	Böhmen	17,05	98,05	12,04	77,38	8,09	2,49	0,00	11,68	7,58	3,95	11,62	40,27

Herkunft		Aeussere Beschaffenheit							
		Fruchtzapfen					Farbe des Hopfenmehls	Deckblätter	
		Form u. Geschlossenheit	Farbe	Geruch	Geschmack	Klebrigkeit		Dicke	Glanz
Spalt		Dicht	Grüngelb	Nicht sehr stark	Rein bitter	Trocken	Goldgelb	häutig	Nicht unbedeutend
Kinding		„	„	Stark	„	Ballt sich	„	„	„
Au		„	„	Nicht sehr stark	„	Trocken	„	„	„
Wolezach [1]	Bayern	„	Bleichgelbgrün m. braunen Flecken	„	„	Ballt sich	„	„	Unbedeutend
Aischgrund [2]		Nicht dicht	„	„	„	Trocken	„	„	„
Hersbruck		Der gr. Theil zerbröckelt	„	Schwach	„	„	„	„	„
Baden [3]		Dicht	Grüngelb	Stark	„	Ballt sich	„	„	„
Posen		„	Bleichgrün mit braunen Flecken	Schwach	„	Trocken	„	„	„
Elsass		„	Grüngelb mit braunen Flecken	„	„	„	„	„	Nicht unbedeutend
Altmark, Brandenburg [4]		Theilweise zerbröckelt	Bleichgelbgrün	„	„	„	„	„	Unbedeutend
Württemberg. . . .		Nicht dicht	Grüngelb	Stark	„	„	„	„	Nicht unbed.
Saaz	Böhmen	Dicht	Hellgrün	„	„	„	„	„	„
Auscha		„	„	Nicht sehr stark	„	„	„	„	Unbedeutend

Bemerkungen. 1) u. 2) Stiel zu lang. 3) u. 4) Stiel zu lang, mehrere Zapfen an demselben Stiel.

Durch Schütteln des Siebes und sachtes Reiben des Hopfens gegen den Boden wurde so viel als möglich vom Hopfenmehl getrennt. Damit es sich gut loslöst, muss der Hopfen trocken sein, doch nicht so trocken, dass das Deckblatt bei der Reibung zerbröckelt.

Deckblätter, Rippen, Perigone und Samen wurden sortirt, nachdem das Hopfenmehl getrennt war, und gewogen.

B. Chemische Untersuchung.

Wasser und Asche wurden in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

Gerbstoffgehalt 10 g Hopfen wurden 2 Stunden mit Wasser gekocht, das Gelöste abfiltrirt, der Rückstand mit warmem Wasser ausgewaschen und die Lösung auf ein 1 Liter verdünnt. Von 20 ccm davon wurde die Gerbsäure mit ammoniakalischer Zinkacetatlösung im Ueberschuss ausgefällt. Die Lösung wurde auf 1/3 des Volumens eingedampft, der Niederschlag von Zinktannat abfiltrirt und mit warmem Wasser gewaschen. Der Niederschlag wurde darauf in verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. Säure auf 4 Vol. Wasser) gelöst und mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium titrirt, deren Stärke durch Titrirung mit einer Gerbsäurelösung von bekanntem Gehalt bestimmt wurde (1 g Tannin in 1 Liter Wasser).

Der Harzgehalt wird berechnet aus der Differenz zwischen Alkohol- und Wasserauszug, welcher letztere durch Eindampfen von 100 ccm der bei der Gerbstoffbestimmung erhaltenen wässerigen Lösung erhalten wurde.

Alkoholextract. 10 g Hopfen wurden 12 Stunden mit 85 proc. Alkohol gekocht, das Gelöste abfiltrirt, und der Rückstand nochmals 12 Stunden mit Alkohol von derselben Stärke gekocht. Die vereinten Lösungen wurden eingedampft und das Extract bei 100° C. getrocknet.

Zur Beurtheilung des untersuchten Hopfens seien mitgetheilt folgende:

Kennzeichen von gutem Hopfen.

a) Botanische und äussere Beschaffenheit der Fruchtzapfen des Hopfens.

1. Reinheit. Unter den Fruchtzapfen dürfen sich keine unentwickelten, beschädigten und schlechten finden, ferner keine Blätter oder Stielreste. Höchstens 2 Fruchtzapfen dürfen auf einem Stiel sitzen, und dieser darf nicht länger als einige Millimeter sein.

2. Grösse. Die Fruchtzapfen müssen nicht allzugross sein, von gleicher Grösse und Form, zusammengeschlossen, und die Blätter müssen fest aufeinander liegen. Das Gewicht von 100 normal entwickelten Zapfen schwankt zwischen 14—24 g.

3. Farbe. Sie soll hellgrün oder grüngelb sein; darf nicht roth oder braunfleckig sein.

4. Klebrigkeit. Da die Zapfen im Handel zusammengedrückt werden, so sollen die einzelnen Zapfen aneinander haften und sich nur langsam wieder trennen. Sie sollen sich nicht trocken, sondern fett und klebrig anfühlen.

5. Geruch. Er soll stark aromatisch, fast betäubend sein.

6. Geschmack. Der Geschmack muss rein und angenehm bitter sein.

7. Hopfenmehl. Die Fruchtzapfen müssen eine grosse Menge Mehl (Lupulin) enthalten. So z. B. enthält Saazer Hopfen fast 16 Proc., wogegen der vom Elsass nur 7 Proc. enthält. Die Farbe des Mehls soll hellgelb sein. Unter dem Mikroskop zeigen sich die einzelnen Drüsen, welche das Mehl bilden, voll, glänzend und citronengelb und an der Oberfläche glatt. Zerdrückt ergiesst sich aus den Drüsen eine Flüssigkeit von hellgelber Farbe. — Die Drüsen beim alten Hopfenmehl sind eingesunken und runzlich. Zerdrückt ergiesst sich aus ihnen eine dicke, dunkelgelbe oder bräunliche Flüssigkeit.

8. Das Deckblatt darf nicht dick und lederartig sein, sondern weich und dünn, und darf nur ungefähr 75 Proc. vom Gewicht des Zapfens ausmachen.

9. Die Rippen. Im normal entwickelten Hopfen macht deren Gewicht (das der Zapfenachsen) an 10—11 Proc. der Zapfen aus.

10. Same. Reifer Same darf nicht in den Zapfen vorkommen.

b) Chemische Zusammensetzung der Fruchtzapfen.

1. Wassergehalt. Der Hopfen muss gut trocken sein, der Wassergehalt darf nicht mehr als 10—17 Proc. betragen.

2. Aschenbestandtheile dürfen nicht mehr als 6—10 Proc. ausmachen.

3. Menge des Alkoholextractes. Der Gehalt an Stoffen, die sich mit Alkohol oder kochendem Waseer ausziehen lassen, muss ein hoher sein. Er ist jedoch sehr variabel, und zwar schwankt er zwischen 18—45 Proc., mitunter sogar noch darüber.

4. Hopfengerbstoff wird als der werthvollste Bestandtheil des Hopfens angesehen. Nach R. Wagner beträgt der Gerbstoffgehalt bei verschiedenen Hopfensorten 3—6 Proc., nach Rautert 1,8—4,0 Proc.

5. Hopfenharz. Man sieht eine grössere Menge enthaltenen Harzes als ein Kennzeichen eines guten Hopfens an. Stahlschmidt giebt in seiner Gährungschemie den Gehalt des Hopfens an Harz auf 12—18 Proc. an. (Vgl. vorstehende Tabellen.)

J. Traube wendet sich gegen die Ausführungen Stutzer's und Raitmair's (Archiv 86, 906), dass die Fuselölbestimmung mittelst des Capillarimeters einen zu hohen Fuselölgehalt ergebe bei Anwesenheit ätherischer Oele, und dass deren schädlicher Einfluss auch durch Destillation mit Kali nicht verhindert werden könne. Verf., dem bei Veröffentlichung seiner bezgl. Abhandlung wohl bekannt war, dass die verschiedenen ätherischen Oele die capillare Steighöhe etwa ebenso stark erniedrigten, wie gleiche Mengen Fuselöl, glaubte damals den hierdurch bewirkten Fehler für zu unbedeutend halten zu dürfen, um beachtet zu werden, da sich in einer grösseren Anzahl von ihm untersuchter Branntweine dieser Aethergehalt als sehr gering ergab. Er findet nun, dass allerdings im Cognac und manchen Likören doch die Aethermengen nicht so unbedeutend sind, dass aber durch längeres Stehen mit hinreichenden Kalimengen und darauf folgende Destillation eine vollständige Zerstörung sämmtlicher Aether herbeigeführt werde. Für Branntwein gilt dasselbe, doch sind hier nach Verf.'s Erfahrungen die Aethermengen so gering, dass er nur in wenigen Fällen, oder vielleicht nur in den Fällen, wo zu grosse Fuselmengen gefunden werden, um völlig sicher zu gehen, die Behandlung mit Kali für wünschenswerth hält. Das Gesagte erweist Verf. durch Versuche mit gutem alten Cognac, Gemischen aus Alkohol, Aethylacetat und Butyrat, sowie Alkohol, Fuselöl und Aethylacetat.

Auf eine weitere Entgegnung Stutzer's und Reitmaier's, dass sie nicht von Aetherarten (Estern), sondern von ätherischen Oelen gesprochen hätten, und sie durch vorstehend skizzirte Mittheilung Traube's die aufgeworfene Frage immer noch nicht gelöst betrachten könnten, erwidert Traube, dass er 1) eine Gegenüberstellung von Aetherarten, Estern und ätherischen Oelen hier nicht anerkennen könne, da mehrere der wichtigsten in Frage kommenden ätherischen Oele ihren Hauptbestandtheilen nach aus Säureestern bestehen. 2) Finde eine Oxydation der „sauerstoffhaltigen ätherischen Oele" bei der Behandlung mit Kali niemals statt, sondern die Bestandtheile dieser Oele bleiben entweder unzersetzt (Thymol), oder gehen in Isomere über (Karvol, Karvakrol), oder sie werden gleich anderen Estern in das bei der Destillation zurückbleibende Kalisalz einer Säure nebst dem betr. Alkohol zerlegt. 3) Sei es aus diesen Gründen nicht möglich, dass durch die Destillation mit Kali die Löslichkeit in Alkohol und Chloroform geändert werde, aber kaum das Capillarvermögen. Weitere Versuche Traube's versetzen ihn in die Lage, das Gegentheil der St. u. R.'schen Annahme beweisen zu können. Schon seine früheren Arbeiten legten die Annahme nahe, dass die in Branntweinen und Likören vorkommenden ätherischen Oele, da es (übrigens meist nicht sauerstoffhaltige) Benzolderivate sind, die Steighöhe nicht mehr beeinflussen würden, als der Aethylalkohol, dass die Anwesenheit dieser Körper selbst in grossen Mengen bei der Fuselölbestimmung daher gar nicht in Betracht

komme. Nur falls Säureester vorhanden waren, musste sich ein gewisser Einfluss auf die Capillaritätskonstante geltend machen, der aber durch eine Destillation mit Kali zerstört wurde. Versuche mit Likören zeigen dem Verf., dass diese seine Erwartungen durchaus bestätigt wurden. Ebenso wie beim Cognac, wurden auch beim Gilka, dem Ingwer und anderen ätherreichsten Likören durch die Behandlung mit Kali sämmtliche die Steighöhe beeinflussenden Aether derart zerstört, dass nach der Destillation nicht die geringste Steighöhenerniedrigung gegenüber dem Weingeist mehr angezeigt wurde. — Verf. sieht sich daher zu der Annahme genöthigt, dass die theilweisen Abweichungen der nach Röse's und seiner Methode erhaltenen Werthe, die St. und R. beobachteten, der Röse'schen Methode zur Last gelegt werden müssen. Röse selbst habe, soweit bekannt, nichts Näheres über den Einfluss der ätherischen Oele auf die Chloroformausdehnung veröffentlicht. (*Repert. d. analyt. Chemie, 86, 561, 606 u. 659.*) *C. D.*

Vom Auslande.

Kola-Nuss. — Wieder liegen neue Berichte über die Kola-Nuss vor, nachdem derselben bereits früher im „Archiv“ (1884 pag. 344 und 1885 pag. 547) Erwähnung gethan. Heckel und Schlagdenhauffen berichten von den fäulnisswidrigen Eigenschaften genannter Droge, welche von den Eingeborenen Westafrikas zur Conservirung von Wasser und Fleisch benutzt wird. Nach Watson Schmith, welcher aus zuverlässiger Quelle schöpft, soll der Genuss der Kolanuss auch gegen die unangenehmen Nachwirkungen übermässigen Alkoholgenusses schützen und zugleich den Säufern auf mehrere Tage Ekel gegen Schnaps einflössen. Die vorzüglichen Erfolge, welche Dr. Hudson bei periodischem Kopfschmerz mit der Kolanuss erzielte, dürften im Wesentlichen auf den hohen Gehalt derselben an Coffeïn, welches von geringen Mengen Theobromin begleitet wird, zurückzuführen sein. (*Amer. Journ. of Pharmacy. Vol. 58, Nr. 8.*)

Guarana, Methoden zur Werthbestimmung derselben. — An Stelle des von E. S. Wayne in Amer. Journ. of Pharm. 1875, pag. 135 beschriebenen, später auch von F. V. Greene und J. H. Feemster empfohlenen Verfahrens zur Werthbestimmung der Guarana schlägt H. W. Snow eine andere Prüfungsmethode vor, welche vor der erstgenannten der Vorzug grösserer Kürze und genauerer Resultate haben soll. Dieses Verfahren, welches übrigens nicht ganz neu ist, sondern lediglich in einer Uebertragung der Lyon'schen Nux-vomica-Bestimmungsmethode (Drugy-Circul. 1866, p. 137) auf Guarana besteht, ist folgendes: 5 g der gepulverten Droge werden in einer 100 g-Flasche mit 44 ccm Chloroform angeschüttelt, dann, nach Zusatz von 6 ccm einer Mischung von 6 Vol. Alkohol und 1 Vol. starkem Salmiakgeist unter häufigerem Umschütteln einige Stunden bei Seite gesetzt, schnell durch ein kleines Filter filtrirt und von dem Filtrat 40 g (entsprechend 4 g der Droge) zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen, die Lösung zuerst durch Baumwolle, dann durch Fliesspapier filtrirt, und das Nachwaschen in der Weise bewerkstelligt, dass das Waschwasser des Baumwollefilters zur Abspülung des Fliesspapierfilters benutzt wird. Sobald das Waschwasser mit Phosphormolybdänsäure keinen Niederschlag mehr giebt, bringt man die 40—50 ccm messende wässerige Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und schüttelt das Alkaloïd vermittelst Chloroform aus. Gewöhnlich genügen schon 2 Ausschüttelungen. Die Chloroformlösung wird in einem tarirten Becherglase verdampft, der Rückstand bei 100° C. ½ Stunde getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Das mit 25 multiplicirte Gewicht in Grammen giebt den Procentgehalt der untersuchten Droge an Coffeïn an. Die nach dieser Methode vom Verf. gefundenen Zahlenwerthe überschreiten die von Greene erhaltenen um ein Geringes. Zu bemerken ist noch, dass bei der Ausschüttelung des Coffeïns an Stelle

des Chloroforms auch Benzol, nicht aber Aether verwendet werden kann. Weniger günstige Resultate gab die beschriebene Methode bei der Werthbestimmung der Kolanuss (1,34 Proc. — 1,45 Proc. Coffeïn). Handelt es sich um die Werthbestimmung des Extract. Guaranae fluid., so verfährt Verf. folgendermaassen: 5 g werden mit ca. 30 g gepulverter Bleiglätte zur Trockne verdampft, in eine Flasche gegeben und mit 100 ccm Chloroform unter öfterem Umschütteln 3 — 4 Stunden bei Seite gesetzt. 80 ccm (entsprechend 4 ccm des Fluidextractes) des mit Hülfe von etwas Magnesia carb. gewonnenen Filtrates werden alsdann zur Trockne verdampft, bei 100° C. ½ Stunde getrocknet und gewogen. Das mit 25 multiplicirte Gewicht in Grammen giebt den Procentgehalt an dem der Droge entzogenen Alkaloïd an. Dividirt man diese Procentzahl durch das spec. Gewicht des Fluidextractes, so erhält man den Procentgehalt des letzteren an Coffeïn. Derselbe stellte sich bei 10 verschiedenen Handelsmarken, welche Verf. untersuchte, durchschnittlich auf 3,33 Proc., überschreitet demnach die dem „National-Dispensatory" (Edit. III, pag. 366) von E. Hosack (1883) angegebenen Zahlenwerthe um das Doppelte, eine Differenz, welche nach des Verf. Dafürhalten vielleicht theilweise dem durch ungenügende Extraction dargestellten Extracte des Herrn Hosack zuzuschreiben ist. Als eine Methode, welche weniger Zeit und billigeres Material beansprucht, will Verf. folgende erkannt haben: 15 ccm Fluidextract werden mit 30 ccm Wasser und 2 g gelöschten Kalk geschüttelt, alsdann 15 ccm von dieser Flüssigkeit genau mit H^2SO^4 neutralisirt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, filtrirt, das Filter mit Wasser nachgewaschen, das Filtrat mit Ammon alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgeschüttelt etc. etc. (*Amer. Journ. of Pharmacy. Vol. 58, Nr. 10.*)

Liquor Magnesii bromati. — Magnesiumbromidflüssigkeit wird in letzter Zeit von den Irrenärzten des „Philadelphia Hospital" häufig als Sedativum und zwar mit gutem Erfolge anwendet. Ausser einer leicht purgirenden soll dasselbe keinerlei Nebenwirkung haben. Josef W. England macht über den Gegenstand folgende Mittheilungen. Der Liquor Magnesii bromati ist eine gelbliche, klare, geruchlose, bitter und fade schmeckende Flüssigkeit von 1,122 spec. Gewicht, mit gleichen Volumen Weingeist ohne Trübung mischbar und an der Luft unveränderlich. Der mit überschüssigem Natriumcarbonat in einer Fluidunze (29,57 g) bewirkte Niederschlag enthält nach dem Auswaschen und Glühen mindestens 12 grain (0,75 g) MgO, was einem Magnesiumbromidgehalt von 55,76 grain (3,62 g) in der Fluidunze entspricht. Dargestellt wird die Magnesiumbromidflüssigkeit am besten durch Saturation der 10 procentigen Bromwasserstoffsäure (Acid. hydrobromic. U. S. Ph. 1880) vermittelst Magnesium carbonat, und zwar kommen auf 1 Pint (473,11 ccm) verdünnte Säure 470,4 grain (30,5 g) Magnesiumcarbonat. Den chemischen Vorgang veranschaulicht folgend Gleichung:

$$10 HBr + 4 MgCO^3 . MgO^2H^2 . 5 H^2O = 5 MgBr^2 + 11 H^2O + 4 CO^2.$$

Das so dargestellte Präparat enthält in der Fluiddrachme (3,7 ccm) 0,45 Magnesiumbromid und wird in Einzeldosen von 1 — 2 Kaffeelöffel voll gegeben. Die Darstellung der Magnesiumbromidflüssigkeit durch Auflösung des zuvor bereiteten Salzes widerräth Verf., einerseits wegen der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung beim Abdampfen (in MgO und HBr), andererseits weil sich das Präparat durch diese Bereitungsweise nur vertheuern würde. (*Amer. Journ. of Pharmacy. Vol. 58, Nr. 11.*)

Eisensalicylat wird von Dr. Braitwaite bei Kinderdiarrhöe gegeben. Man bereitet die Salzlösung ex tempore, indem man je 1,3 g Ferrosulfat und Natriumsalicylat in Wasser löst, die Flüssigkeiten mischt und das Ganze unter Zusatz von 10 — 15 g Glycerin mit Wasser bis auf 90 g verdünnt. Signa: stündlich einen Theelöffel voll, bis schwarzer Stuhlgang erfolgt, dann drei- bis vierstündlich die nämliche Dosis. (*Brit. Med. Journ. July 17, 1886.*)

G. Gr.

C. Bücherschau.

Tillæget til Pharmacopoea Danica 1868 og de deri indeholdte Präparater af Chr. Steenbuch, Assistent ved chemiske Laboratorium. Kjobenhavn, P. Hauberg & Co. Forlag, 1886.

In anerkennenswerther Weise hat Dänemark den seiner Zeit auch in Schleswig-Holstein üblichen Modus beibehalten, nach Bedürfnissen in Beilagen zu den Taxen die neuen Erscheinungen der materia medica aufzuführen, ihre Bereitungsweise und ihre Kennzeichen anzugeben. Dass unser Nachbar dabei nachbarlich unsere Pharmakopöe gebraucht zu haben scheint, kann ja nur Anerkennung finden, dass dabei aber manche nicht abzuleugnende Fehler mit hinübergekommen und die auf Grund derselben entstandene Literatur unbenutzt gelassen worden ist, nimmt billig Wunder. Dieses Factum constatirt obige fleissige Arbeit des Herrn Steenbuch, der seit Jahren Materia medica an der Kopenhagener Universität docirt. Ein näheres Eingehen auf das Werkchen verbietet der Raum und dürfte den deutschen Pharmaceuten kaum interessiren. Ihre Theilnahme werden besonders die Collegen „Landapotheker" ihren dänischen Collegen nicht versagen, denen jetzt wieder das Halten von Eis geboten ist. *Schelenz.*

Hager's Untersuchungen. Ein Handbuch der Untersuchung, Prüfung und Werthbestimmung aller Handelswaaren, Natur- und Kunsterzeugnisse, Gifte, Lebensmittel, Geheimmittel u. s. w. Zweite umgearbeitete Auflage, herausgegeben von Dr. H. Hager und Dr. H. Holdermann. 10. und 11. Lieferung. Zweiten Bandes erste (soll wohl heissen erste und zweite) Lieferung. Leipzig, Ernst Günther's Verlag, 1887.

Zunächst ist lobend hervorzuheben, dass der derzeitige Bearbeiter des Werkes bemüht ist, dasselbe möglichst rasch vorwärts zu bringen; was passiren kann, wenn die einzelnen Lieferungen eines Werkes gar so sehr verschleppt werden, davon giebt eine unserem Fache nahe stehende Zeitung ein Beispiel, indem dieselbe meint, dass nichts besser für den Werth des vorliegenden Werkes spreche, als dass auf die im Jahre 1882 erschienene erste Auflage so schnell eine neue Auflage folge!

Eine eingehendere Besprechung der einzelnen Lieferungen wird, wie dies schon früher zu wiederholten Malen nicht nur vom Ref., sondern auch von anderer Seite bemerkt worden ist, dadurch sehr erschwert, dass nicht jeder Lieferung ein kurzes Inhaltsverzeichniss beigegeben wird. Eine grosse Mühe oder Ausgabe kann das doch unmöglich verursachen. Es fehlen die Seitenüberschriften, früher war auch der Anfang eines neuen Abschnitts in keiner Weise markirt, nicht einmal durch Aussetzen einer Zeile; das ist nun zwar unter der neuen Redaction ein klein Wenig besser geworden, immerhin ist man genöthigt, wenn man sich auch nur im Allgemeinen über den Inhalt einer Lieferung orientiren will, dieselbe Seite für Seite durchzublättern. In der vorliegenden Lieferung werden abgehandelt Borsäure, Fluorwasserstoff, Kieselsäure, Ackererde, Kohlenstoff, Brennmaterialien, Wasserstoff, Luft, Leuchtgas, Wasser (40 Seiten), Aepfelsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure und andere organischen Säuren bis zur Pyrogallussäure. Ref. hat sich die Abschnitte über Bodenanalyse, Luft, Leuchtgas und Wasser näher angesehen und bekennt gern, dass ihm deren Bearbeitung als eine ganz vortreffliche erschienen ist. Jedenfalls ist das Werk jetzt in guten Händen.

Dresden. *G. Hofmann.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Zu be

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. Februar.[2]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 4. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 4.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

C. Bücherschau.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaction (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mittheilungen an die Archiv-Verwaltung (Med.-Ass. Pusch in Dessau) einzusenden.

Im Selbstverlage des Vereins. — In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.

Ausgegeben den 28. Februar.

Anzeigen.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 4. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

9. Ueber die Berberisalkaloïde.

Von Ernst Schmidt.

Als Berberisalkaloïde pflegt man gewöhnlich drei, bisher aus verchiedenen Pflanzen der Familie der Berberideen isolirte Basen, das Berberin, das Hydrastin und das Oxyacanthin zusammenzufassen. Von diesen Pflanzenstoffen haben die beiden ersteren, das Berberin und das Hydrastin, sowohl im mehr oder minder reinen Zustande, als auch in Form ihrer Salze, sowie endlich auch in Gestalt von Fluid-Extracten: *Extractum hydrastis canadensis* und *Extractum Berberidis aquifolium*, Eingang in den Arzneischatz gefunden. Ob auch das Oxyacanthin, dessen Vorkommen bisher nur in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* mit Sicherheit constatirt ist, welches aber ohne Zweifel eine weit grössere Verbreitung in der Familie der Berberideen hat, arzneilich wirksam ist, mag vorläufig dahingestellt bleiben. Gemengt mit Berberin und vielleicht noch mit anderen wirksamen Stoffen, findet es bereits arzneiliche Verwendung, wenn es sich bestätigt, dass diese Base in der Wurzel von *Berberis aquifolium* und dem daraus dargestellten Fluidextracte vorkommt, wie es den Anschein hat.

Da die Kenntniss dieser drei Alkaloïde noch als eine sehr lückenhafte zu bezeichnen ist, so habe ich es im Verein mit mehreren meiner Schüler unternommen, dieselben näher zu studiren. Die bezüglichen, bis zum Jahre 1882 zurückdatirenden Arbeiten erstrecken sich zunächst auf das Berberin und das davon abgeleitete Hydroberberin, sowie auf das, durch besondere Krystallisations- und Reactionsfähigkeit ausgezeichete Hydrastin. Obschon die bei diesen

Untersuchungen gewonnenen, zum Theil bereits in Inaugural-Dissertationen niedergelegten Resultate noch nicht soweit zum Abschluss gediehen sind, dass sie ein Urtheil darüber gestatten, ob jene, durch gemeinsames Vorkommen ausgezeichneten Körper, auch chemisch, zu einander in Beziehung stehen, so habe ich mich doch entschliessen müssen, von einer, die gesammten Daten umfassenden Publication vorläufig abzusehen und an deren Stelle zunächst einige Bruchstücke davon nach und nach zu veröffentlichen.

Ehe ich zur Beschreibung der bezüglichen Versuche übergehe, mag es mir noch gestattet sein, auch an dieser Stelle der durch ihre Liberalität rühmlichst bekannten Firma Parke, Davis & Comp. in Detroit (Michigan) meinen verbindlichen Dank zu sagen für die grossen Quantitäten von salzsaurem Berberin, von Hydrastin, von Fluidextracten aus Hydrastiswurzel, sowie von Wurzel von *Hydrastis canadensis* und von *Berberis aquifolium*, welche sie mir aus eigener Initiative zur freien Verfügung stellte.

I. Berberin.

(Erste Mittheilung.)

Das Berberin hat sowohl durch seine weite Verbreitung im Pflanzenreiche, als auch durch die ihm eigenthümliche, intensiv gelbe Färbung schon wiederholt die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen und hierdurch Veranlassung zu zahlreichen Analysen und zu sonstigen Versuchen gegeben. Trotzdem ist es, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt, noch nicht gelungen, eine empirische Formel für dasselbe aufzustellen, welche allseitig als richtig anerkannt wird. Die Zusammensetzung dieser Base gelangte bisher durch folgende Formeln zum Ausdruck:

a) Nach Buchner (Repert. f. Pharm. 52, 14) $C^{33}H^{36}N^{2}O^{12}$ ($C = 6$);

b) nach Kemp (Repert. f. Pharm. 73, 118) $C^{42}H^{17}NO^{7}$, berechnet aus der Analyse der Salze;

c) nach Fleitmann (Annal. d. Chem. 59, 160) $C^{42}H^{18}NO^{9}$, berechnet aus der Analyse der bei 100^{0} getrockneten freien Base und den Analysen ihrer Salze;

d) nach Henry (Annal. d. Chem. 115, 132) $C^{42}H^{19}NO^{10}$;

e) nach Stass (Kopp-Will, Jahresb. 1859, 399) $C^{44}H^{19}NO^{10}$, berechnet nach den Analysen von Henry;

f) nach Perrins (Annal. d. Chem. Sppl. 2, 171) $C^{20}H^{17}NO^{4}$, berechnet aus der Analyse der Berberinsalze.

Die letztere Formel hat durch die Untersuchungen von Hlasiwetz und v. Gilm (Annal. d. Chem. Sppl. 2, 191 und B. 122, 256) über das Hydroberberin: $C^{20}H^{21}NO^{4}$, eine Bestätigung gefunden.

Mit der Formel $C^{20}H^{17}NO^{4}$ stehen auch die analytischen Daten im Einklang, welche Weidel (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 488) bei der Untersuchung des Berberins, behufs Oxydation desselben mit Salpetersäure, erhielt.

Aehnliche Differenzen, wie über die Zusammensetzung des Berberins selbst, walten auch in den Angaben ob, welche in der Literatur über die Salze und sonstigen Abkömmlinge dieser Base vorliegen. Zur Aufklärung dieser Widersprüche hatte ich daher zunächst Herrn J. Court veranlasst, sich von Neuem mit der Untersuchung des Berberins und seiner Derivate zu beschäftigen. Da jedoch die von Herrn J. Court publicirten Daten bei näherer Prüfung nicht überall die Zuverlässigkeit zeigten, welche ich erwartet hatte, so habe ich den bezüglichen Gegenstand im Verein mit Herrn C. Schilbach[1] von Neuem einer Bearbeitung unterworfen.

Um zunächst die Zweifel über die Zusammensetzung des Berberins zu beseitigen, schien es mir vor allen Dingen geboten zu sein, durch neue Versuche festzustellen, welche von den im Vorstehenden angegebenen Formeln die Zusammensetzung dieser Base wirklich ausdrückt. Zu diesem Zwecke wurde das Berberin und mehrere seiner charakteristischsten Salze, sowie das Hydroberberin und seine Abkömmlinge einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Als Ausgangsmaterial für diese Versuche dienten zum Theil Präparate, welche von E. Merck in Darmstadt und H. Trommsdorff in Erfurt bezogen waren, zum Theil Berberinhydrochlorat von Parke, Davis & Comp. in Detroit, sowie endlich Berberinsulfat, welches im hiesigen Laboratorium aus Wurzel von *Hydrastis canadensis* und aus *Extractum hydrastis canadensis* dargestellt worden war.

Die Gewinnung von Berberinsulfat aus dem von Parke, Davis & Comp. in Detroit (Michigan) in vortrefflicher Qualität in den Handel gebrachten Fluidextracte von *Hydrastis canadensis* ist eine sehr einfache Operation. Es genügt, dieses dünnflüssige Extract

1) Inaugural-Dissertation, Marburg 1886.

mit dem halben Volum verdünnter Schwefelsäure zu versetzen, nach 48 Stunden das ausgeschiedene Berberinsulfat zu sammeln, mit etwas Alkohol auszuwaschen, den Niederschlag abermals in heissem Wasser oder in verdünntem Alkohol zu lösen und die filtrirte Lösung von Neuem mit etwas verdünnter Schwefelsäure zu mischen, um das Berberinsulfat in nahezu vollständiger Reinheit zu erhalten. Auch aus dem Fluidextracte von *Berberis aquifolium* lässt sich Berberinsulfat in der nämlichen Weise gewinnen. Aus dem Filtrate des aus Hydrastiswurzel gewonnenen Berberinsulfats lässt sich Hydrastin als freie Base mit grosser Leichtigkeit darstellen. Uebersättigt man diese sauren Flüssigkeiten mit Ammoniak, so scheidet sich ein gelbbrauner, mehr oder minder harzartiger Niederschlag aus, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen das Hydrastin leicht an Essigäther abgiebt. Beim freiwilligen Verdunstenlassen dieser Lösungen wurden ohne Weiteres Krystalle von geradezu überraschender Grösse und Schönheit (bis wallnussgross) erhalten, deren weitere Reinigung keinerlei Schwierigkeiten mehr bot.

Aus dem Extracte von *Berberis aquifolium* wurde, nach Abscheidung des Berberins, das Sulfat einer Base erhalten, welches eine grosse Aehnlichkeit mit Oxyacanthinsulfat zeigt. Ein Vergleich dieser beiden Sulfate, bezüglich der entsprechenden Basen, soll über deren eventuelle Identität weiteren Aufschluss geben, bezüglich entscheiden, ob das aus *Berberis aquifolium* isolirte Alkaloid als eine neue Base ($C^{14}H^{19}NO^{4}$) anzusprechen ist, wie dies von C. Jungk geschieht.[1]

Berberin (freie Base).

Bei den zahlreichen Versuchen, welche wir anstellten, um reines Berberin nach den verschiedenen, in der Literatur zerstreuten Angaben zu gewinnen, haben wir meist nur mit negativem Erfolge gearbeitet. Nicht viel günstiger gestalteten sich die Resultate, als wir nach verschiedenen anderen Methoden die Isolirung dieser Base versuchten. Trotz Aufwand von viel Zeit und von viel Material haben wir bisher das Berberin als freie Base noch nicht in einem derartig gut krystallisirten Zustande erhalten können, dass schon das Aeussere eine sichere Gewähr für die Einheitlichkeit und chemische Reinheit des Präparates geboten hätte. Wohl aber haben

1) Working Bulletin von Parke, Davis & Co.

wir bei diesen Versuchen die Ueberzeugung gewonnen, dass die Mehrzahl der früheren Beobachter kein reines Berberin als freie Base unter den Händen hatte, und dass sich daher aus diesem Umstande ein Theil der abweichenden Resultate erklären lässt, welche bei den Analysen dieser Base erzielt wurden. Eine andere Ursache dieser Differenzen dürfte in dem Umstande zu suchen sein, dass das Berberin beim Trocknen bei 100^0 und darüber, leicht eine mehr oder minder tiefgreifende Veränderung erleidet.

Die käuflichen, als *Berberinum purum* bezeichneten Präparate, welche sich als gelbe, mehr oder minder krystallinische Pulver im Handel befinden, sind meist weit entfernt das zu sein, was man der Bezeichnung nach vermuthen sollte. Abgesehen von anderen Verunreinigungen, enthielten dieselben meist Berberinhydrochlorat in grösserer oder geringerer Menge.

Ohne vorläufig auf die zahlreichen Versuche näher einzugehen, welche wir zur Isolirung von freiem, gut krystallisirtem Berberin anstellten, mag hier nur erwähnt werden, dass bisher das von Fleitmann empfohlene Verfahren der Berberindarstellung, nach einigen Modificationen, noch die relativ besten Resultate lieferte. Ich werde auf diese Versuche der Darstellung des Berberins im gut krystallisirten Zustande in einer zweiten Abhandlung zurückkommen, da sie erst in der jüngsten Zeit zu befriedigenden Resultaten führten. Im Nachstehenden mögen nur einige nicht uninteressante Beobachtungen Erwähnung finden, welche ich gelegentlich jener Versuche zur Isolirung des freien Berberins gemacht habe.

Berberin-Chloroform.

Versetzt man die Lösung eines Berberinsalzes mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction, so macht sich, abgesehen von einer dunkleren Färbung, keine besonders auffällige Veränderung bemerkbar. Fügt man jedoch zu jener Lösung concentrirte Natronlauge im grossen Ueberschusse, so wird fast alles Berberin in Gestalt eines gelblich-weissen Niederschlages abgeschieden, welcher in reinem Wasser und in Alkohol leicht löslich ist. Aehnliche Erscheinungen traten auch auf, wenn man eine wässerige Berberinsalzlösung mit Barythydrat im Ueberschuss versetzte. Schüttelt man eine derartige, stark alkalisch gemachte Berberinlösung wiederholt mit Chloroform aus, so geht die Hauptmenge der Base mit bräunlicher Farbe in dieses Lösungsmittel hinein. Lässt man alsdann diese Lösung

freiwillig verdunsten, oder befreit man dieselbe durch Destillation vom Chloroform, so verbleibt ein gelblicher, bisweilen etwas harziger Rückstand, welcher nach dem Behandeln mit kaltem Alkohol sehr schwer lösliches Pulver hinterlässt. Durch Lösen in Chloroform und Vermischen der erwärmten Lösung mit einem gleichen Volum Alkohol gelingt es leicht jenes Pulver in prachtvolle, glänzende Krystalle überzuführen. Diese Krystalle resultiren auch direct, wenn man den beim Ausschütteln der alkalisch gemachten Berberinlösung erhaltenen Chloroformauszug mit Alkohol mischt oder überschichtet, und die Lösung einige Tage sich selbst überlässt.

Der Umstand, dass die in der angegebenen Weise erhaltene Verbindung fast farblos war, sich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren kaum löste, liess schon vermuthen, dass in derselben das gesuchte Berberin nicht vorliegen konnte. Die nähere Untersuchung dieser Verbindung hat diese Vermuthung bestätigt. Dieselbe führte zu dem überraschenden Resultate, dass jene Verbindung als eine Vereinigung gleicher Molecüle Berberin und Chloroform anzusprechen ist. Die bezüglichen Analysen ergaben folgende Resultate:

Bei 100° C. fand kaum eine Gewichtsabnahme statt; 0,284 g verloren 0,0016 g = 0,56 Proc.

1. 0,1876 g lieferten 0,3854 g CO^2 und 0,0708 g H^2O.
2. 0,1450 g „ 0,2976 g CO^2 „ 0,0532 g H^2O.
3. 0,1770 g „ 0,3624 g CO^2 „ 0,0662 g H^2O.
4. 0,2894 g „ 0,0656 g Pt.
5. 0,3026 g „ nach Carius 0,2824 g AgCl.

In Procenten:

Berechnet für		Gefunden				
$C^{20}H^{17}NO^4.CHCl^3$		1.	2.	3.	4.	5.
C	55,44	56,02	55,97	55,83	—	—
H	3,96	4,17	4,07	4,15	—	—
N	3,08	—	—	—	3,21	—
Cl	23,43	—	—	—	—	23,08

Das Berberin-Chloroform, wie ich diese Verbindung vorläufig bezeichnen will, bildet farblose, stark glänzende, tafelförmige Krystalle. Bei längerer Aufbewahrung, namentlich im Lichte, nehmen dieselben allmählich eine mehr oder minder intensiv gelbe Farbe an. In Wasser und in Alkohol ist das Berberin-Chloroform, wie bereits erwähnt, kaum löslich, wogegen es von Chloroform sehr leicht gelöst wird. Bei 100° verliert es nicht an Gewicht, obschon

die Färbung desselben dabei eine geringe Veränderung erleidet. Stärker erhitzt, bräunt es sich bei 170° C., um schliesslich gegen 179° C. unter Aufschäumen zu schmelzen. Gegen verdünnte Mineralsäuren verhält sich das Berberin-Chloroform ziemlich indifferent. Concentrirte Salzsäure löst es beim Erhitzen allmählich auf. Chloroform wird jedoch hierbei als solches nicht abgeschieden, wohl aber machte sich bei der Destillation der sauren Lösung Geruch nach Chlorkohlenoxyd bemerkbar. Ein Theil des Berberins scheidet sich nach dem Kochen mit starker Salzsäure als Hydrochlorat aus, ein anderer Theil desselben erleidet dagegen, unter Abscheidung brauner Flocken eine tiefer greifende Zersetzung. Concentrirte Schwefelsäure löst das Berberinchloroform leicht zu einer gelbbraunen, etwas fluorescirenden Flüssigkeit, welche den Geruch nach Chlorkohlenoxyd besitzt. Starke Salpetersäure löst die Chloroformverbindung unter vorübergehender Abscheidung öliger Tröpfchen zu einem blutroth gefärbten Liquidum.

Die Beständigkeit des Berberin-Chloroforms bei 100° C., sowie das Verhalten desselben gegen Mineralsäuren weist darauf hin, dass in diesem Körper nicht eine durch einfache Addition entstandene, die Componenten noch als solche enthaltende Molecularverbindung vorliegt. Die Bildung des Berberin-Chloroforms und zum Theil auch die Eigenschaften desselben erinnern an das Acetonchloroform, welches Willgerodt durch Einwirkung von Kalihydrat auf ein Gemisch von Aceton und Chloroform erhielt. Ob indessen in dem Berberin-Chloroform die Anlagerung des Chloroforms in derselben oder in einer ähnlichen Weise wie im Acetonchloroform:

$$\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>CO \qquad \begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix}OH\\CCl^3\end{matrix}$$

Aceton — Acetonchloroform

vor sich gegangen ist, muss ich vorläufig dahingestellt sein lassen. Weitere Versuche werden hierüber vielleicht etwas Näheres ergeben.

Soweit meine Kenntniss reicht, ist bisher kein Alkaloïd bekannt, welches unter den erörterten Bedingungen mit Chloroform eine Verbindung von der Beständigkeit eingeht, wie dies bei dem Berberin der Fall ist.[1] Da jedoch wohl anzunehmen ist, dass auch

---

1) In den letzten Tagen ist von S. Zeisel eine wenig beständige Verbindung des Colchicins mit Chloroform beschrieben worden: $C^{22}H^{25}NO^6 + 2CHCl^3$. Ueber eine Berberinverbindung $C^{20}H^{17}NO^4 . CHCl^3 + CHCl^3$ soll später berichtet werden.

andere Pflanzenbasen die Fähigkeit besitzen sich mit Chloroform zu verbinden, so sollen die bekannteren derselben gelegentlich nach dieser Richtung hin untersucht werden.

Auf ein eigenthümliches Verhalten, welches das Berberin beim Ausschütteln mit Aether aus alkalischer Lösung zeigt, werde ich später zurückkommen.

Berberin-Wasserstoffhexasulfid.

Als ich vor längerer Zeit das Verhalten der bekannteren Alkaloïde gegen Schwefelwasserstoff in neutraler Alkohol-Lösung studirte[1], fand ich nur zwei Pflanzenbasen, welche die Fähigkeit besitzen, sich mit H^2S^6 zu gut charakterisirten Verbindungen zu vereinigen, das Strychnin und das chemisch ihm nahestehende Brucin:

$2(C^{21}H^{22}N^2O^2).H^2S^6$; $3(C^{23}H^{26}N^2O^4).H^2S^6$; $3(C^{23}H^{26}N^2O^4)2H^2S^6$
Strychnin Brucin.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf alkoholische Lösungen von Chinin, Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin, Morphin, Codeïn, Papaverin, Narcotin, Thebaïn, Atropin, Veratrin, Coniin, Nicotin, Coffeïn und Theobromin fand ich nur, dass sie mit Ausnahme der beiden letzten schwachen Basen, hierbei verändert werden. Bei allen zeigte sich nach einiger Zeit eine mehr oder minder intensive Gelbfärbung, häufig begleitet von einer Abscheidung von Schwefel neben schwefelhaltigen Verbindungen. Es gelang jedoch damals nicht, bei einer der erwähnten Basen charakteristische Verbindungen von der Reinheit zu isoliren, wie beim Strychnin und Brucin. Da das Berberin mir damals nicht zur Verfügung stand, so habe ich mich jetzt bemüht, auch das Verhalten dieses Alkaloïds in gedachter Richtung zu studiren. Es schien dies um so mehr angezeigt zu sein, als schon Fleitmann[2] in seinen Untersuchungen über das Berberin durch nachstehende Angaben auf Beziehungen hinweist, die zwischen Berberin und Schwefelwasserstoff obwalten:

„Ein ganz eigenthümliches und merkwürdiges Verhalten zeigt das Berberin gegen Mehrfach-Schwefelammonium. Setzte ich zu einer salzsauren Berberinlösung mit Schwefel gesättigtes Schwefelammonium, so entstand augenblicklich ein braunrothes Präcipitat,

1) Archiv d. Pharm. 1876.
2) Annal. d. Chem. 59, 176.

welches abfiltrirt und durch Auswaschen von überschüssigem Schwefelammonium befreit, sich als eine Schwefelverbindung herausstellte, in welcher der Schwefel nicht mehr in Form von Schwefelwasserstoff vorhanden und nicht mehr durch Zusatz von Bleisolution nachzuweisen war. Ebenso war beim Uebergiessen dieser Verbindung, selbst mit concentrirter Salzsäure, keine Gasentwicklung, noch der Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrzunehmen."

Den ersten Theil dieser Angaben kann ich vollständig bestätigen, nicht dagegen den letzteren, welcher mir an sich mit der weiteren Charakterisrung dieser Verbindung, wie sie Fleitmann selbst giebt, nicht ganz im Einklang zu stehen scheint: „die Verbindung besass einen sehr unangenehmen, etwas dem Mercaptan ähnlichen Geruch, der auch nach dem Behandeln mit einer Säure blieb". —

Die Fleitmann'sche Berberinverbindung erwies sich nur von sehr geringer Beständigkeit. Schon beim Trocknen exhalirte sie Schwefelwasserstoff und Wasserstoffpolysulfid, so dass es nicht möglich war, dieselbe mit Erfolg zu analysiren. Beim Uebergiessen mit Salzsäure traten diese Erscheinungen noch intensiver auf: unter Bildung von gelbem Berberinhydrochlorat entwickelte sich sofort ein penetranter Geruch nach Wasserstoffpolysulfid. Dieses Verhalten scheint darauf hinzuweisen, dass die Fleitmann'sche Verbindung der im Nachstehenden beschriebenen zur Seite zu stellen, vielleicht sogar damit zu identificiren ist.

Versetzt man in einem verschliessbaren Gefässe eine mässig warme alkoholische Lösung eines Berberinsalzes (Hydrochlorat oder Sulfat) mit gelbem Schwefelammonium, so scheiden sich alsbald sammetbraune, glänzende, nadelförmige Krystalle eines Berberinwasserstoffpolysulfids in reichlicher Menge aus. Durch Sammeln auf einem Filter, Auswaschen mit Alkohol und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur, lässt sich diese Verbindung ohne Weiteres in reinem Zustande isoliren. Auf diese Weise dargestellt, bildet diese Verbindung geruchlose, lockere, braune Krystallnadeln. Da die Beständigkeit derselben nur eine geringe ist, so muss sie behufs Erzielung übereinstimmender analytischer Daten in frisch bereitetem Zustande zur Analyse verwendet werden. Letztere wurde nach den Angaben von A. W. Hofmann[1] ausgeführt, da die Elementaranalyse

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. X. 1090.

in Rücksicht auf die hohe Moleculargrösse dieses Polysulfids keinen sicheren Anhalt für die Zahl der vorhandenen Wasserstoffatome, bezüglich für die Zusammensetzung des Wasserstoffpolysulfids liefert. Zu diesem Zwecke wurde das Berberinpolysulfid mit salzsäurehaltiger Arsenigsäureanhydridlösung übergossen, damit einige Zeit gekocht, das Gemisch aus As^2S^3 und S auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Nach den von Herrn O. Sasse ausgeführten Analysen lieferten:

1. 0,6297 g Substanz lieferten 0,1748 $As^2S^3 + S$.
2. 0,4745 g „ „ 0,1307 $As^2S^3 + S$.
3. 0,8366 g „ „ 0,2278 $As^2S^3 + S$.

Die bei der letzten Bestimmung erhaltene Menge $As^2S^3 + S$ ergab nach der Oxydation 0,3199 $BaSO^4$ = 0,18127 g S, entsprechend 21,66 Proc. S.

Diese Daten weisen darauf hin, dass die analysirte Verbindung der Zusammensetzung $(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^6$ entspricht. Unter Zugrundelegung der Gleichung:

$$3[(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^6] + As^2O^3 = 6C^{20}H^{17}NO^4 + 3H^2O + [As^2S^3 + 15S]$$

müsste der Theorie nach an $[As^2S^3 + 15S]$ gefunden werden 28,01 Proc., wogegen ermittelt wurden:

1.	2.	3.
27,75	27,54	27,23.

Die Verbindung $(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^6$ enthält 22,22 Proc. S; gefunden wurden 21,66 Proc. (aus dem $As^2S^3 + S$ der Analyse 3), 22,10 Proc. bei directer Bestimmung nach Carius.

Das Berberinwasserstoffpolysulfid stellt sich somit in der Zusammensetzung dem Strychninwasserstoffpolysulfid zur Seite:

$(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2H^2S^6$	$(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^6$
Strychnin	Berberin.

Auch in dem Verhalten zeigt das Polysulfid des Berberins mit dem des Strychnins eine gewisse Aehnlichkeit. Bei der Aufbewahrung entwickelt das anfänglich geruchlose Berberinwasserstoffpolysulfid einen unangenehmen Geruch nach Wasserstoffpolysulfid; gleichzeitig nimmt es eine etwas hellere Färbung an, bis schliesslich eine rein gelbe Masse zurückbleibt, die im Wesentlichen aus einem Gemenge von Schwefel und Berberinsulfat besteht. Uebergiesst man das Berberinwasserstoffpolysulfid mit Salzsäure, so verschwindet sofort die braune Farbe desselben. Unter Abscheidung kleiner öliger

Tröpfchen von Wasserstoffpolysulfid und Entwicklung eines penetranten Geruchs nach dieser Verbindung, geht es vollständig in Berberinhydrochlorat über. In kaltem Wasser und in Alkohol ist diese Verbindung des Berberins unlöslich, beim Kochen damit scheint eine Zersetzung einzutreten.

Woher es kommt, dass chemisch und physiologisch so verschiedene Basen, wie das Strychnin und das Berberin, abweichend von der Mehrzahl der anderen Alkaloïde, gegen Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Alkohollösung ein völlig übereinstimmendes Verhalten zeigen, muss ich vorläufig dahingestellt sein lassen. Durch directe Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf alkoholische Berberinlösung ist es mir bisher nicht gelungen ein Berberinwasserstoffpolysulfid zu erhalten, während das Strychnin, wie ich früher gezeigt habe, mit ausserordentlicher Leichtigkeit die Verbindung $(C^{21}H^{22}N^{2}O^{2})^{2}H^{2}S^{6}$ lieferte. Auffällig ist es ferner, dass das durch Reduction des Berberins entstehende Hydroberberin, welches sich nur durch einen Mehrgehalt von vier Atomen Wasserstoff vom Berberin unterscheidet, unter obigen Bedingungen keine Wasserstoffpolysulfidverbindung liefert.

Hydroberberin: $C^{20}H^{21}NO^{4}$.

Das Hydroberberin, welches durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Berberin gebildet wird, ist zuerst von Hlasiwetz und von Gilm[1] dargestellt und näher untersucht worden. Da sich diese Verbindung sowohl durch leichte Darstellbarkeit, als auch durch ein gutes Krystallisationsvermögen auszeichnet, so schien sie wohl geeignet zu sein, um weitere Anhaltspunkte für die Zusammensetzung des Berberins zu gewinnen, in welches sie sich ohne Schwierigkeit quantitativ zurückverwandeln lässt. Den exacten Angaben, welche Hlasiwetz und von Gilm über die Darstellung, die Eigenschaften und die Zusammensetzung jener Base und deren Salze machen, ist nur wenig hinzuzufügen. Bei der Darstellung des Hydroberberins wurde zur raschen Erzielung einer besseren Ausbeute insofern von den Angaben Hlasiwetz's und von Gilm abgewichen, als an Stelle von 6 Theilen Berberin nur 3 Theile dieser Base mit 100 Theilen Wasser, 10 Theilen reiner Schwefelsäure, 20 Theilen Eisessig und einer reichlichen Menge granulirten Zinks

1) Annal. d. Chem. Suppl. 2. 191.

in Berührung gebracht und die Einwirkung durch Erwärmen des Gemisches im Wasserbade beschleunigt wurde. Unter letzteren Versuchsbedingungen ist nach Verlauf von 3—4 Stunden die Ueberführung des Berberins in das Hydroberberin unter dem reducirenden Einflusse des sich entwickelnden Wasserstoffgases vollendet. Sobald die anfänglich dunkelbraun gefärbte, stark schäumende Flüssigkeit eine weingelbe, sich nicht mehr verändernde Färbung angenommen hat, ist dieselbe rasch zu filtriren und mit Ammoniak im Ueberschusse zu versetzen. Das gebildete Hydroberberin wird hierdurch in Gestalt eines flockigen, grau-weissen Niederschlags ausgeschieden, wogegen das Zinkhydroxyd zum grössten Theil durch das überschüssige Ammoniak in Lösung gehalten wird. Aus diesem Niederschlage lässt sich das Hydroberberin, nach dem Auswaschen desselben mit Ammoniak, leicht durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist im reinen Zustande gewinnen.

Lässt man unter obigen Versuchsbedingungen nascirenden Wasserstoff auf eine heiss gesättigte oder auch nur auf eine concentrirte Auflösung von Berberin einwirken, so resultirt ein Hydroberberin, welches durch Ammoniak in dunkelgrauen bis grauschwarzen Flocken abgeschieden wird. Diese Flocken lösen sich nach dem Auswaschen mit dunkelbrauner Farbe in Alkohol auf und scheiden sich aus dieser Lösung in gefärbten, schwierig zu reinigenden Krystallen ab. Unter Anwendung von Thierkohle gelingt es zwar reines Hydroberberin zu erhalten, jedoch ist die Ausbeute daran eine sehr geringe. Es scheint somit das Berberin in concentrirter Lösung nicht in der glatten Weise in Hydroberberin übergeführt zu werden, wie dies in verdünnter Lösung der Fall ist (J. Court).

Das reine Hydroberberin bildet in Uebereinstimmung mit den Angaben von Hlasiwetz und von Gilm farblose, nadelförmige, oder körnige Krystalle, die sich beim längeren Aufbewahren im Lichte schwach gelb färben. In kaltem Wasser ist dasselbe nur schwer löslich, etwas leichter löst es sich in kaltem Alkohol. Die anfänglich vollständig farblose Lösung nimmt beim längeren Stehen am Lichte, sowie bei anhaltendem Kochen eine gelbe Farbe an. Beim Auflösen des Hydroberberins in heissem, absolutem Alkohol resultirt häufig eine übersättigte Lösung, aus welcher sich beim vorsichtigen Abkühlen keine Krystalle abscheiden; die Krystallisation erfolgt jedoch sofort, sobald der Lösung etwas Wasser oder ein Krystall von Hydroberberin zugefügt wird. Das Hydroberberin be-

sitzt ebenso wie das Berberin einen basischen Charakter; es verbindet sich mit Säuren zu gut krystallisirenden Salzen, aus deren Lösung die Base durch Zusatz von Ammoniak oder von Kalilauge in weissen, sich käsig zusammenballenden Flocken wieder abgeschieden wird. Bei 100° C. erleidet das Hydroberberin keine Veränderung, bei 167° C. schmilzt es zu einer gelblichen Flüssigkeit.

Die Analysen des Hydroberberins (C. Schilbach, O. Sasse) führten in Uebereinstimmung mit den Angaben von Hlasiwetz und von Gilm zu der Formel $C^{20}H^{21}NO^4$.

1. 0,1981 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,5136 g CO^2 und 0,1196 g H^2O.
2. 0,1618 g Substanz lieferten 0,4214 g CO^2 u. 0,09715 g H^2O.
3. 0,2107 g „ „ 0,5474 g „ „ 0,1286 „ „
4. 0,2455 g „ „ 0,6354 g „ „ 0,1404 „ „
5. 0,1620 g „ „ 0,4210 g „ „ 0,0971 „ „

	Berechnet für	Gefunden					Hlasiwetz u.
	$C^{20}H^{21}NO^4$	1.	2.	3.	4.	5.	v. Gilm
C	70,79	70,71	71,03	70,85	70,60	70,87	70,65
H	6,19	6,71	6,67	6,78	6,35	6,60	6,50
N	4,13	—	—	—	—	—	4,14

Bereits Hlasiwetz und von Gilm[1] machten darauf aufmerksam, dass die Umwandlung des Berberins in das Hydroberberin ihres Gleichen in der von Mendius[1] beschriebenen Ueberführung der Nitrile oder der Cyanverbindungen in Amine, z. B. der Blausäure in Methylamin, des Cyanäthyls in Propylamin, findet:

$$CNH + H^4 = NH^2.CH^3$$
$$C^2H^5.CN + H^4 = C^3H^7.NH^2$$
$$C^{20}H^{17}NO^4 + H^4 = C^{20}H^{21}NO^4.$$

Diese Forscher lassen es jedoch dahingestellt, ob dieser Analogie der Reaction auch eine Analogie der Zusammensetzung entspricht, oder ob das Berberin ein Nitril oder eine Cyanverbindung, das Hydroberberin eine Aminbase ist. Dass derartige Beziehungen zwischen diesen beiden Alkaloïden nicht obwalten, geht zur Genüge aus der chemischen Natur des Hydroberberins hervor. Stünde das Berberin zu dem Hydroberberin wirklich in dem Verhältnisse eines Nitrils zu einer Aminbase, so müsste das Hydroberberin ein primäres Monamin sein, da soweit unsere gegenwärtigen Kenntnisse

1) Annal. d. Chem. Suppl. 2.

reichen, Nitrile durch nascirenden Wasserstoff nur in primäre Aminbasen übergeführt werden. Die bezüglichen Versuche[1] haben aber gezeigt, dass das Hydroberberin nicht als ein primäres, sondern als ein tertiäres Monamin aufzufassen ist.

Die leichte Ueberführbarkeit des intensiv gelbgefärbten Berberins in das farblose Hydroberberin durch reducirend wirkende Agentien, sowie die Rückverwandlung des Hydroberberins in Berberin durch vorsichtige Oxydation: Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oder von Jod, erinnert an die Beziehungen, welche zwischen den Chinonen und den Hydrochinonen obwalten. Während jedoch die Chinone bei dem Uebergange in Hydrochinone im Allgemeinen nur 2 Atome Wasserstoff aufnehmen, findet nach den Untersuchungen von Hlasiwetz und von Gilm bei der Reduction des Berberins eine Aufnahme von vier Atomen Wasserstoff statt:

$C^{20}H^{17}NO^4$ Berberin $\qquad$ $C^{20}H^{21}NO^4$ Hydroberberin.

In Erwägung der Schwierigkeit, bei Verbindungen hoher Moleculargrösse einen Mehr- oder Mindergehalt an 2 Atomen Wasserstoff scharf durch die Analyse nachzuweisen, und namentlich in Berücksichtigung der lückenhaften Kenntniss des Berberins als freie Base, schien es mir zur Bestätigung der Berberinformel $C^{20}H^{17}NO^4$ angezeigt zu sein, die Zahl der Wasserstoffatome, in welcher sich das Hydroberberin vom Berberin unterscheidet, direct zu bestimmen. Ich habe mich hierzu des Jods bedient, eines Agens, welches nach den Angaben von O. Bernheimer in Chloroformlösung eine quantitative Ueberführung des Hydroberberins in Berberin bewirkt. Zu diesem Zwecke wurde Hydroberberin in abgewogener Menge in Chloroform gelöst, diese Lösung mit alkoholischer Jodlösung von bekanntem Inhalt im Ueberschuss versetzt und die wohl verschlossene Mischung mehrere Tage sich selbst überlassen. Zur Rücktitration des Jodüberschusses, welcher zum Theil zur Bildung von Perjodiden Verwendung gefunden hatte, wurde hierauf $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung im Ueberschuss zugefügt, die Mischung zur Zersetzung der Perjodide gelinde erwärmt und endlich der Ueberschuss an Natriumthiosulfatlösung durch wässerige Jodlösung zurücktitrirt.

1) J. Court, Inaugural-Diss. Freiburg.

Unter diesen Bedingungen wurde gebunden:

1.	von	0,235 g	Hydroberberin	0,33346 g J.
2.	„	0,3231 g	„	0,46214 g J.
3.	„	0,348 g	„	0,5156 g J.
4.	„	0,470 g	„	0,7036 g J.

Unter Zugrundelegung der Gleichung

$$C^{20}H^{21}NO^4 + 4J = C^{20}H^{17}NO^4 + 4HJ$$

würden der Theorie nach obige Hydroberberinmengen erfordern:

	1.	2.	3.	4.
J.	0,3521	0,4841	0,5214	0,7042.

Diese Werthe kommen den ermittelten so nahe, dass wohl in Rücksicht auf die kleinen Fehlerquellen der Methode anzunehmen ist, dass bei dem Uebergange des Berberins in das Hydroberberin vier Atome Wasserstoff aufgenommen werden, die bei der Rückverwandlung des Hydroberberins in Berberin wieder zur Abgabe gelangen. Ob diese vier Atome Wasserstoff hierbei eine Verwendung zur Bildung von Hydroxylgruppen gefunden haben, wird sich vielleicht durch das Verhalten von Berberin und Hydroberberin gegen Säurechloride, welches bereits in den Bereich der Untersuchung gezogen ist, feststellen lassen.

Dass bei der Einwirkung von Jod auf Hydroberberin in der That jodwasserstoffsaures Berberin gebildet wird, geht sowohl aus den Eigenschaften, als auch aus der Zusammensetzung des hierbei in gelben Nadeln abgeschiedenen Salzes hervor. 0,2344 g Substanz lieferten nach Carius 0,118 g AgJ.

	Gefunden	Berechnet für $C^{20}H^{17}NO^4, HJ$
J.	27,20	27,43.

II. Salze des Berberins.

Von Dr. C. Schilbach.

Da die Salze des Berberins sich im Vergleich zur freien Base durch Krystallisationsfähigkeit und Beständigkeit auszeichnen, so bieten sie in ihrer Mehrzahl ein geeignetes Material dar, um aus ihrer Zusammensetzung einen Rückschluss auf die des Berberins selbst zu ziehen. Obschon die Mehrzahl dieser Verbindungen bereits von Fleitmann, Perrins und Anderen dargestellt und untersucht ist, habe ich es doch zur Aufstellung einer richtigen Formel für die schwer zugängliche freie Base, für angezeigt gehalten, einige

der charakteristischsten neu darzustellen und zu analysiren, um so mehr als auch hier gewisse Widersprüche in den Angaben der verschiedenen Autoren obwalten.

Da die Pflanzenbasen im Allgemeinen nicht im freien, sondern im gebundenen Zustande in der Natur vorkommen, so dürfte es, namentlich in Hinblick auf die geringe Beständigkeit, welche das freie Berberin nach den bisherigen Versuchen zu besitzen scheint, wohl anzunehmen sein, dass die zahlreichen Vorkommnisse dieser Base sich nur auf die der salzartigen Verbindungen derselben beschränken.

Die bisher als berberinhaltig bekannt gewordenen Pflanzen (vgl. nachstehende Tabelle) vertheilen sich auf 4 grosse Pflanzenordnungen, welche in botanischer Beziehung zum Theil ziemlich fern von einander stehen. Die grösste Zahl von berberinhaltigen Pflanzen weist die Ordnung der Polycarpicae auf, und zwar in folgenden Familien:

1) Berberidaceen: *Berberis vulgaris, L.* — *aquifolia var. rep., L.* — *nervosa L.* und noch viele Andere;
   Nandina tomentosa, Thbg. — *domestica Thbg.*;
   Podophyllum peltatum, L.
2) Menispermaceen: *Cocculus palmatus, D.C.* jetzt *Chasmanthera Columba, Baillon.*
   Coscinium fenestratum, Colebr.
   Ein Farbholz, dessen näherer botanischer Name unbekannt ist.
3) Anonaceen: *Caelocline polycarpa, D.C.*
4) Ranunculaceen: *Coptis teeta, Wall.*; — *anemonaefolia, S. u. Z.*; — *trifolia, Salsb.*; *Hauthorhiza apiifolia, L'Hérit.*; *Hydrastis canadensis, L.*

Hieran schliesst sich die im System nächste Ordnung der Rhoeadinae in der Familie der

Papaveraceen mit *Leontice thalictroïdes*, und *Jeffersonia diphylla* an.

Darauf folgt die Ordnung der Terebinthinae, vertreten durch die Familie der

Rutaceen mit *Orixa japonica, Thbg.* und *Xanthoxylon clava Herculis, L.*,

während die Ordnung der Leguminosae sich durch die Familie der

Caesalpiniaceen mit *Geoffroya jamaicensis, Murray*, welche jetzt etwas veraltete Benennung durch *Andira inermis, Knth.* ersetzt ist, betheiligt.

Berberinnitrat: $C^{20}H^{17}NO^4, HNO^3$.

Das Nitrat des Berberins, welches bereits von Fleitmann, Henry und Perrins beschrieben ist, eignet sich besonders gut zur Analyse, da es wasserfrei krystallisirt und sich vermöge seiner Schwerlöslichkeit in salpetersäurehaltigem Wasser oder Alkohol leicht im reinen Zustande darstellen lässt.

Behufs Gewinnung dieses Nitrats wurde eine concentrirte alkoholische Lösung des Berberins mit verdünnter Salpetersäure im geringen Ueberschusse versetzt und das ausgeschiedene Krystallpulver alsdann wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die gleiche Verbindung wird auch erhalten durch Zusatz von Salpetersäure zur wässerigen Lösung des Berberinhydrochlorats, sowie durch Wechselwirkung von Berberinhydrochlorat und Silbernitrat.

Das Berberinnitrat resultirt auf die eine oder auf die andere Weise dargestellt, in wohlausgebildeten, stark glänzenden, goldgelben Nadeln, welche bei 100—110° C. nicht an Gewicht verlieren. Bei 155° C. findet unter Entwickelung von rothen Dämpfen Zersetzung statt.

Die Analysen dieses Salzes lieferten folgende Zahlen:

1)	0,1543 g Substanz ergaben	0,3393 g CO^2 und	0,0668 g H^2O
2)	0,1661 g - -	0,3678 g - -	0,0745 g -
3)	0,1370 g - -	0,3018 g - -	0,0651 g -
4)	0,2555 g - -	0,5649 g - -	0,1102 g -

	Berechnet für $C^{20}H^{17}NO^4, HNO^3$	Gefunden 1.	2.	3.	4.
C	60,30	59,97	60,21	60,08	60,29
H	4,52	4,81	4,96	5,25	4,79

Im Mittel:

	Verf.	Fleitmann	Henry	Perrins
C	60,25	59,89	59,26	60,19
H	4,96	4,68	4,85	4,60

Berberinsulfat: $C^{20}H^{17}NO^4, H^2SO^4$.

Das Sulfat des Berberins, welches entsprechend dem Nitrat dargestellt wurde, bildet nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol feine, glänzende, gelb gefärbte Nadeln. Die Analyse derselben ergab in Uebereinstimmung mit den Angaben Fleitmann's folgende Zahlen:

Nach dem Trocknen bei 100° lieferten

1) 0,1271 g Substanz 0,2568 g CO^2 und 0,052 g H^2O

Berberin enthaltende Pflanzen in chro

Jahr:	Entdecker:	Stammpflanze:	Pflanzentheil:	Familie der	Vaterland
1824	Hüttenschmidt	*Geoffroya jamaicensis* Murray, jetzt *Andira inermis* Kunth.	in der Rinde	Caesalpinaceen	West-Ind
1826	Chevallier et Pelletan	*Xanthoxylon clava Herculis* L., s. *Carolinianum* Grtnr., s. *Caribaense* Lmk.	in der Rinde	Rutaceen	Carolinen
1833 bis 1881	Buchner und Herberger Polex, Ferrein, Solly, Wittstein, Parsons	*Berberis vulgaris* L. indische u. mexicanische Berberis-Arten	in allen Pflanzentheilen do.	Berberidaceen do.	Europa, Amerika, Asien
1848	Boedecker	*Cocculus palmatus*, D. C., jetzt *Chasmanthera Columba* Baillon	in der Wurzel	Menispermaceen	Amerika, Sierra Leon
1850	Stenhouse	*Caelocline polycarpa* D. C.	in der Rinde	Menispermaceen	West-Afri
1851	Pereira	*Coptis teeta*, Wallich	in der Rinde	Ranunculaceen	Hindostan China, Obe Assam
1852	Perrins	*Coscinium fenestratum* Clbrk. = *Menispermum* Clbrk.	im Holz	Menispermaceen	Ceylon, Kanada
1862	Perrins	*Xanthorhiza apiifolia* L'Hérit	in der Wurzel	Ranunculaceen	Nord-Amerika
1862	Mahla u. Perrins	*Hydrastis canadensis* L.	in der Wurzel	Ranunculaceen	Nord-Amerika
1872 ff.	Perrins, durch Vermittlung von J. F. Watson	?	im Holz	Menispermaceen	Ober-Assa
	do. do.	?	do.	do.	Süd-Amerik Neu-Grana
	do. durch D. Hanbury	?	in der Wurzel	do.	Rio Grand
1873	Gross (J. Schulz 1884)	*Coptis trifolia* Salisb.	in der Wurzel	Ranunculaceen	Nord-Amerika
1878	Jagi	*Evodia glauca*	?	?	
1882	Eykmann	*Orixa japonica* Thbg.	in Wurzel und Stamm	Rutaceen	Japan
	"	*Naudina tomentosa* u. *Naudina domestica* Thbg.	do.	Berberidaceen	do.
1884	Barber	*Menispermum canadense* L.	in der Wurzel	Menispermaceen	Nord-Amerika
1885	Stieren	*Coptis anemonaefolia* S. & Z.	?	Ranunculaceen	Japan
?	Mayer, F. F.	*Podophyllum peltat.* ?	in der Wurzel	Berberidaceen	Nord-Amerika
?		*Leontice thalictroides* ? *Jeffersonia diph.* ?	?	Papaveraceen	

ogischer Uebersicht (C. Schilbach).

nicht botanische Benennung:	Bemerkungen:	Quellenangabe:
—	Das unter dem Namen Jamaïcin veröffentlichte Alkaloïd wurde durch Dr. Buchner als dem Berberin sehr ähnlich erkannt, 1836; Gastell bewies die Identität, 1866.	Inaugural-Dissertation, Heidelberg 1824. Mag. Pharm. 7. 287. Rep. f. Pharm. 48. 264; 56. 164.
—	wurde als ‚Xanthopicrit' beschrieben von Perrins, 1862, mit Berberin identificirt.	Journ. de chimie médic. 1826, II, 314.
Berberitze	Diese Forscher haben nur mit dem Chloride des Berberins gearbeitet, da erst Fleitmann die reine Base darstellte.	Buchn. Repet. 52. 1; 48. 264. Arch. Pharm. 43. 283. Arch. Pharm. 45. 267; 71. 235.
‚Oregon Gnape root'	Parsons: das neben Berberin vorkommende Oxyacanthin soll sich durch Säuren in Berberin umwandeln.	Husemann und Hilger: 74. 196. Ph. Journ. and Trans. (III) XIII, 46. Ber. d. d. ch. G. 15. 2745.
Colombowurzel	dies an Columbosäure gebundene Berberin ist identisch mit dem aus Berb. vulg.: Boedecker.	Annal. Ch. u. Ph. 66. 384; 69. 40. Arch. Pharm. 93. 336; 96. 384; 97. 182.
Abeveontarinde	—	Annal. Ch. u. Ph. 95. 109; 105. 360. Arch. Pharm. 124. 323; 129 210.
‚Mishmee Bitter' indisch; ‚Honglane' chinesisch	soll nach Dr. Pereira schon bei den Griechen in Gebrauch gewesen sein. 1862 von Perrins mit Berberin identificirt.	Ph. Journ. and Trans. 1851, XI, 294.
‚Bangwellzetta oder Woniwol' Columboholz	—	Ann. Ch. u. Ph. 83. 276. Arch. Pharm. 113. 55. Ph. Journ. and Trans. 1852, III, 567.
—	—	Ph. Journ. and Trans. 182, III, 567. Aus Journ. of the Chem. Soc. XV, 339.
‚Goldsiegelwurzel'	—	Sill Am. Joun. (II) XXXIII, 43. Ann. Ch. u. Ph. Supl. 2. 171.
‚Woodunpar'		
‚Pachneolobaum'	‚gelber Farbstoff von Bogota'.	Ann. Ch. u. Ph. Supl. 2. 171. Journ. of the Chem. Soc. XV, 339. Ph. Journ. and Trans. XI, 294. XIV, 973.
‚Raiz de São Joao'		
—	soll neben Berberin Coptin enthalten.	Ph. Journ. and Trans. (III) XIV, 973. N. Rep. Pharm. 23. 53.
—	—	Arch. Pharm. III, 13. 335.
—	—	Rec. trav. chim. III, 202. Ber. d. d. ch. G. 17. 440.
—	enthält neben Berberin Naudinin $C^{19}H^{19}NO^4$.	Tokio Dai Gaku 2543 (1883) 36 bis 39.
—	enthält neben Berberin Oxyacanthin und Menispermin.	Ph. Journ. and Trans. III. 567.
—	—	New-Idea Vol. VII, 3 (1885).
—	—	Husemann u. Hilger: ‚Berberin'.

2) 0,1392 g Substanz 0,0744 g $BaSO^4$
3) 0,3721 g - 0,2178 g $(NH^4)^2PtCl^6$

	Berechnet für	Gefunden			
	$C^{20}H^{17}NO^4, H^2SO^4$	1.	2.	3.	Fleitmann
C	55,42	55,10	—	—	55,40
H	4,38	4,54	—	—	4,63
N	3,23	—	—	3,68	—
H^2SO^4	22,63	—	22,41	—	22,05

Berberinhydrochlorat: $C^{20}H^{17}NO^4, HCl + 4H^2O$.

Das Berberinhydrochlorat bildet gewöhnlich das Ausgangsmaterial bei der Darstellung des Berberins aus den Wurzeln von *Berberis vulgaris* oder *Hydrastis canadensis.* Das zu den nachstehenden Analysen verwendete Präparat war durch Umkrystallisiren des käuflichen Salzes aus salzsäurehaltigem und aus reinem verdünnten Alkohol dargestellt worden. Dasselbe resultirte hierbei in hell-orangegelben, glänzenden Nadeln, die 4 Mol. Krystallwasser enthalten, welche bei 100° C. entweichen.

Nach dem Entwässern zeigt das Berberinhydrochlorat eine schön goldgelbe Farbe mit einem Stich ins röthliche. Die verschiedenen Angaben, welche in der Literatur über den Krystallwassergehalt des Berberinhydrochlorats vorliegen, finden vielleicht in dem Umstande eine Erklärung, dass sowohl beim raschen Erhitzen auf 100° C., als auch bei längerem Trocknen bei einer über 100° C. liegenden Temperatur eine mehr oder minder tiefgreifende Zersetzung eintritt. Es empfiehlt sich daher bei der Bestimmung des Wassergehaltes die Temperatur nur allmählig auf 100° C. zu steigern und die Dauer des Trocknens möglichst einzuschränken.

Die Analysen des lufttrocknen Salzes ergaben folgende Zahlen: Es verloren bei 100° C.:

1) 0,8500 g 0,1355 g H^2O = 15,94 Proc.
2) 1,2510 g 0,197 g „ = 15,75 „
3) 0,509 g 0,0802 g „ = 15,75 „
4) 0,6746 g 0,1084 g „ = 16,06 „,
5) über Schwefelsäure:
0,2332 g 0,0304 g H^2O = 13,036 Proc., und noch bei 100°
0,087 g „ = 3,73 „
Sa. = 16,76 Proc.;

6) im Vacuum über Schwefelsäure:
1,8871 g 0,2913 g H^2O = 15,46 Proc.; für
$C^{20}H^{17}NO^4 . HCl + 4H^2O$

berechnet:	gefunden im Mittel:
H^2O = 16,23	15,59 Proc.

Während Fleitmann [1] für das über Schwefelsäure getrocknete Salz einen Wasserverlust von 8,65 Proc. constatirte, ermittelte J. Court [2] für das lufttrockene Hydrochlorat nur einen Wassergehalt von 8,6 Proc., entsprechend 2 Mol. H^2O. Wie jedoch die vorstehenden Bestimmungen ergeben, verliert das Berberinhydrochlorat über Schwefelsäure allein bereits 13 Proc. H^2O. Es sind daher die Literaturangaben über den Wassergehalt des Berberinhydrochlorats dahin zu berichtigen, dass dasselbe im krystallisirten Zustande nicht 2 Mol. H^2O, sondern 4 Mol. H^2O enthält.

Bei der Analyse des wasserfreien Salzes wurden folgende Daten ermittelt:

1)	0,1832 g	ergaben	0,1318 g	CO^2	und	0,0886 g H^2O
2)	0,2829 g	„	0,6650 g	„	„	0,1337 g „
3)	0,3087 g	„	0,7283 g	„	„	0,1371 g „
4)	0,1268 g	„	0,2963 g	„	„	0,0636 g „
5)	0,3285 g	„	0,1004 g Pt			
6)	0,2458 g	„	0,0925 g AgCl			
7)	0,310 g	„	0,1191 g AgCl.			

Berechnet für		Gefunden						
$C^{20}H^{17}NO^4$, HCl		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	64,60	64,28	64,11	64,34	64,37	—	—	—
H	4,84	5,37	5,25	4,93	5,57	—	—	—
N	3,76	—	—	—	—	3,77	—	—
Cl	9,55	—	—	—	—	—	9,31	9,48.

Im Mittel:

	Verf.	Buchner	Fleitmann	Boedecker	Perrins
C	64,28	61,23	62,64	62,78	62,79
H	5,30	5,49	5,55	5,07	5,67
N	3,77	4,03	3,60	—	3,78
Cl	9,39	—	9,39	9,06	9,02.

1) Annal. d. Chem. 59, 164.
2) Inaugural-Dissert. Freiburg 1883.

Berberingoldchlorid: $C^{20}H^{17}NO^4, HCl, AuCl^3$.

Das Berberingoldchlorid ist zuerst von Henry[1] und später von Perrins[2] dargestellt und analysirt worden. Zur Bestätigung der Formel des Berberins $C^{20}H^{17}NO^4$ wurde auch diese, durch Beständigkeit und leichte Darstellbarkeit ausgezeichnete Verbindung mit in den Bereich der Untersuchung gezogen.

In Anschluss an die von Perrins gegebene Vorschrift fügte ich zur Darstellung obiger Verbindung zu einer mit Wasser stark verdünnten alkoholischen Lösung von Berberinhydrochlorat salzsäurehaltige Goldchloridlösung im Ueberschusse. Der entstandene Niederschlag wurde nach dem Absaugen aus salzsäurehaltigem verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise resultirt das Berberingoldchlorid in kleinen, lockeren, braunen Nadeln, welche sehr schwer in Wasser und in Alkohol löslich sind. Das lufttrockene Salz erleidet bei 100° C. keine Gewichtsabnahme.

Die Analyse desselben lieferte folgende Werthe:

1) 0,1526 g ergaben 0,1975 g CO^2 und 0,0367 g H^2O
2) 0,1465 g „ 0,1911 g „ „ 0,0389 g „ und 0,0429 g Au
3) 0,1057 g „ 0,0307 g Au.

Berechnet für $C^{20}H^{17}NO^4,HCl,AuCl^3$		Gefunden 1.	2.	3.	Henry	Perrins
C	35,60	35,29	35,57	—	35,50	35,50
H	2,67	2,67	2,95	—	2,94	2,74
Au	29,08	—	29,28	29,04	27,75	29,16.

Berberinplatinchlorid $(C^{20}H^{17}NO^4, HCl)^2PtCl^4$.

Weniger gut als das Golddoppelsalz ist für die Analyse die zuerst von Fleitmann[3], später von Boedecker[4] und von Perrins[5] dargestellte Platindoppelverbindung des Berberins geeignet. Sowohl Boedecker, als auch Perrins machten die Beobachtung, dass diese Verbindung unter Umständen eine wechselnde Zusammensetzung haben kann.

---

1) Annal. d. Chem. 115, 134.
2) Annal. d. Chem. Suppl. 2, 178.
3) Ann. Ch. u. Ph. 59. 170.
4) Ann. Ch. u. Ph. 69. 43.
3) Ann. Ch. u. Ph. Supl. 2. 171.

Nach Angaben von Perrins bereitet man sich diese Verbindung folgendermaassen: „Eine heisse, mit Salzsäure versetzte, wässrige Berberin-Chloridlösung fälle man durch Platinchloridlösung vollständig aus, rühre den erhaltenen und abgesaugten Niederschlag so oft mit Wasser an, bis das beim Absaugen Ablaufende durch Jodkaliumlösung nicht mehr gefärbt wird.“ Widrigenfalls erhält man ein Präparat, welches einen zu hohen Platingehalt bei der Verbrennung liefert. Andererseits warnt jedoch Boedecker vor zu vielem Auswaschen, da sonst Platinchlorid gelöst würde; er erhielt aus derartig behandeltem Salze

C 45,22 Proc.
H 3,92 „
und nur vom Pt 17,04 Proc.

Aus ähnlichem Grunde ist auch das Umkrystallisiren des Berberinplatinchlorids aus kochendem, salzsäurehaltigem Wasser nicht zu empfehlen, da eine, wahrscheinlich auf beide Chloride sich erstreckende Zersetzung eintritt; wenigstens erhielt ich aus derartig umkrystallisirtem Salz weniger Kohlenstoff und mehr Platin, als der Berechnung nach hätten gefunden werden müssen; es lieferten vom wasserfreien Salz:

1) 0,2347 g = 0,3756 CO^2 = 43,64 Proc. C
0,0767 H^2O = 3,63 „ H
0,0431 Pt = 18,36 „ Pt
2) 0,1711 g = 0,0318 Pt = 18,58 „ Pt.

Das nach Perrins Angaben dargestellte Salz besteht aus sehr feinen, kleinen, gelben, krystallwasserfreien Nadeln, welche sich nach völligem Abtrocknen an der Luft bei 100°—105° nicht verändern. Gleich dem Golddoppelsalz ist es durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser und Weingeist ausgezeichnet. Von dem bei 100°—105° getrockneten Salz lieferten:

1) 0,1799 g = 0,2918 g CO^2, 0,0572 g H^2O und 0,0323 g Pt.
2) 0,1760 g = 0,0319 g Pt.

Berechnet für		Gefunden.				
$(C^{20}H^{17}NO^4,HCl)^2PtCl^4$		1.	2.	Fleitmann	Boedecker	Perrins
C	44,44	44,23	—	44,39	45,22	44,33
H	3,33	3,53	—	3,50	3,92	3,41
Pt	18,01	17,95	18,15	18,11	17,31	18,21.

Bei einem Vergleiche der vorstehenden analytisehen Daten mit denen, welche sich unter Zugrundelegung der verschiedenen Berbe-

rinformeln (s. oben) ergeben, dürfte es wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass die von Perrins und von Hlasiwetz aufgestellte Formel $C^{20}H^{17}NO^{4}$ als die richtige zu betrachten ist, umsomehr als auch die von dem Nitrate, Sulfate, Hydrochlorate, Gold- und Platindoppelsalze des Berberins zur weiteren Bestätigung obiger Formel ausgeführten Analysen damit in vollem Einklang stehen.

III. Ueber das Verhalten des Berberins gegen Kaliumpermanganat.

Von Ernst Schmidt und Carl Schilbach.

Die Untersuchung der Oxydationsproducte, welche das Berberin bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure liefert, ist in umfassender Weise bereits von Weidel[1] und von Fürth[2] ausgeführt worden. Beide Forscher constatirten, dass das Berberin unter diesen Bedingungen eine dreibasische, stickstoffhaltige Säure, die Berberonsäure: $C^{5}H^{2}N(CO.OH)^{3}$, liefert, die sich durch ihr Verhalten als eine Pyridintricarbonsäure charakterisirt. Es musste daher auffallen, als bei dem Studium der Veränderungen, welche das Berberin unter dem oxydirenden Einflusse des Kaliumpermanganats erleidet, eine Untersuchung, die J. Court[3] auf Veranlassung des Einen von uns ausführte, im Wesentlichen nur eine stickstofffreie Säure resultirte. Es gelang damals eine Säure von der Formel $C^{10}H^{10}O^{6} + 2H^{2}O$ in reichlichen Mengen zu isoliren (etwa 30 Proc. vom angewendeten Berberin), welche in ihrem Verhalten manche Aehnlichkeit mit der Hemipinsäure zeigte. Zur näheren Charakterisirung dieser Verbindung, und vor Allem zur Identificirung derselben mit einer der bisher bekannten Hemipinsäuren, haben wir die Oxydation des Berberins, in Anschluss an die Court'schen Versuche, wiederholt.

Die Oxydation des Berberins durch Kaliumpermanganat geschah in alkalischer Lösung, und zwar im Wesentlichen in derselben Weise, wie dieselbe bereits von Court, auf Veranlassung des Einen von uns, zur Ausführung gelangte. Zu einer verdünnten, heissen Lösung von 20 g Berberin (*Berberinum purissimum* des Handels),

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 488 u. 12, 410.
2) Monatsh. f. Chem. 2, 416.
3) Inaugural-Dissert. Freiburg 1883.

welche sich in einer geräumigen Schale auf dem Wasserbade befand, wurde eine Auflösung von 6 g Kalihydrat in 200 g Wasser unter Umrühren zugesetzt und hierauf soviel von einer heiss gesättigten Kaliumpermanganatlösung zugefügt, bis die Mischung eine deutlich rothe Färbung angenommen hatte. Bei diesem ersten Zusatze der Kaliumpermanganatlösung trat ein schwaches Aufschäumen der Flüssigkeit ein, eine Erscheinung, welche bei den späteren Permanganatzusätzen nicht mehr beobachtet wurde. Als nach einiger Zeit die erste Rothfärbung der zu oxydirenden Lösung wieder verschwand, wurde der Zusatz von Kaliumpermanganat wiederholt, der Eintritt der Entfärbung abermals abgewartet und schliesslich neue Mengen des Oxydationsmittels zugefügt. Die Oxydation des Berberins wurde als beendet betrachtet, als nach Verbrauch von circa 125 g Kaliumpermanganat sich die Rothfärbung der Mischung über eine Stunde lang beständig zeigte. In diesem Stadium wurden zur Entfernung des geringen Permanganatüberschusses der Mischung einige Tropfen Alkohol zugesetzt, wodurch sich das gebildete Mangansuperoxydhydrat leicht und vollständig aus einer nahezu farblosen Flüssigkeit abschied.

Bei einer vorläufigen Prüfung der durch wiederholtes Auskochen und Auswaschen des abgeschiedenen Mangansuperoxydhydrats gewonnenen Lösungen konnte Oxalsäure nur in sehr geringer Menge nachgewiesen werden. Dagegen fand bei der Uebersättigung der Lösung mit Schwefelsäure eine starke Kohlensäureentwicklung statt; gleichzeitig trat ein intensiver Geruch nach Salpetersäure auf.

Zur Isolirung der gebildeten Oxydationsproducte wurden die gesammten Filtrate genau mit Schwefelsäure neutralisirt und alsdann zur Trockne verdampft. Zu dieser, nach dem Zerreiben, in einer Schüttelflasche mit Aether übergossenen Salzmasse, wurde sodann mässig verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss zugesetzt, und die Mischung unter häufiger Erneuerung des Aethers anhaltend geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers verblieb ein bräunlich gefärbtes Liquidum, welches bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure alsbald Krystalle (A) in beträchtlicher Menge ausschied. Letztere wurden gesammelt und aus Wasser umkrystallirt, die Mutterlaugen dagegen von Neuem der Krystallisation überlassen. Diese Operationen haben wir so lange wiederholt, als noch Krystalle zu erhalten waren.

Wurden zu der letzten, braun gefärbten, syrupartigen Mutterlauge jener Krystalle (A) einige Tropfen kalten Wassers zugefügt,

so trat eine Trübung des Liquidums ein, die jedoch beim Erwärmen auf dem Wasserbade wieder verschwand. Ein erneuter geringer Wasserzusatz rief in der erkalteten Flüssigkeit die gleiche Erscheinung hervor, wogegen bei einem grösseren Wasserzusatze die Abscheidung einer geringen Menge eines grau-weissen, anscheinend amorphen Pulvers erfolgte. Zur weiteren Reinigung des letzteren Körpers, welcher in seinem Verhalten keine Aehnlichkeit mit der zuvor in Krystallen isolirten Verbindung (A) zeigte, wurde derselbe in heissem Wasser gelöst, die erhaltene Lösung mit Bleiacetat ausgefällt, der gut ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die von Schwefelblei und von Schwefelwasserstoff befreite Lösung schliesslich auf ein kleines Volum eingedämpft. Nach längerem Stehen dieses Liquidums schieden sich kleine, warzenförmige, stickstoffhaltige Krystalle aus, welche bei 218—220° C. schmolzen (B).

Bei wiederholter Verarbeitung der aus dem Oxydationsproducte nach obigen Angaben gewonnenen Aetherextracte auf die Verbindungen A und B, übten die beigemengten Verunreinigungen einen sehr störenden Einfluss auf das Krystallisationsvermögen der gebildeten Producte aus. Zur Aufarbeitung der letzten Mutterlaugen, sowie auch zur Isolirung der in den Aetherextracten anderer Oxydationen überhaupt vorhandenen Producte, erwies sich daher die zur Reinigung der stickstoffhaltigen Verbindung B benutzte Methode als zweckentsprechend. In Folge dessen lösten wir bei den weiteren Versuchen das durch Ausschütteln und Abdestilliren gewonnene Aetherextract direct in Wasser auf, fällten die in dieser Lösung enthaltenen Säuren mit Bleiacetat im geringen Ueberschusse aus und zerlegten schliesslich den gut ausgewaschenen Niederschlag durch Schwefelwasserstoff. Die von Schwefelblei und von Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit wurde alsdann eingedampft und über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen.

Um jedoch Verluste, namentlich der Verbindung A, möglichst zu verhüten, wurde auch das Filtrat jenes Bleiniederschlags derartig verarbeitet, dass dasselbe zunächst durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, dann zur Beseitigung der beigemengten Essigsäure wiederholt eingedampft und schliesslich aus der mässig verdünnten Lösung des Verdampfungsrückstandes die vorhandenen Säuren durch abermalige Fällung mit Bleiacetat abgeschieden wurden.

Die nach dem letzteren Verfahren gewonnenen Krystalle (A) sind von grösserer Reinheit, als die durch directe Krystallisation des Aetherextractes erhaltenen. In Folge dessen besitzen sie, nach dem Trocknen bei 100 ° C., einen constanten Schmelzpunkt: 160—162 ° C., wogegen die durch einfaches Umkrystallisiren gewonnenen Krystalle nicht unbeträchtliche Schwankungen im Schmelzpunkte zeigen.

Um zu constatiren, ob ausser den bisher isolirten Verbindungen A und B noch andere Körper bei der Oxydation des Berberins durch Kaliumpermanganat gebildet werden, haben wir zunächst das durch Auskochen mit Wasser völlig erschöpfte Mangansuperoxydhydrat einer weiteren Untersuchung unterworfen. Zu diesem Zweck wurde dasselbe getrocknet, zerrieben und mit Alkohol am Rückflusskühler heiss ausgezogen. Die auf diese Weise gewonnenen Auszüge hinterliessen jedoch nach dem Verdunsten nur eine geringe Menge einer braunen, krümlichen, in Chloroform löslichen Masse, aus der wir vorläufig kein gut charakterisirtes chemisches Individuum isoliren konnten.

Die mit Aether extrahirten, zuvor mit Schwefelsäure angesäuerten Salzmassen besitzen, wie bereits erwähnt, einen starken Geruch nach Salpetersäure. Auch durch die übliche Reaction mit Schwefelsäure und Eisenvitriol konnte die Gegenwart dieser Säure dargethan werden. Ein beträchtlicher Theil des in dem Berberin enthaltenen Stickstoffs war somit durch die Einwirkung des Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung in Salpetersäure übergeführt worden. Ein anderer Theil des Stickstoffs fand sich, wie ebenfalls bereits erörtert wurde, in Gestalt des stickstoffhaltigen Oxydationsproductes B wieder. Ein weiterer Theil des Stickstoffs war in Form von Ammoniksalz in jener Salzmasse enthalten, wenigstens entwickelte sich Ammoniak, als dieselbe nach Zusatz von Kalilauge der Destillation unterworfen wurde, wie sowohl aus der Form, als auch aus der Zusammensetzung des daraus dargestellten Platindoppelsalzes hervorging. Gleichzeitig machte sich bei dieser Destillation mit Kalilauge auch ein schwach chinolinartiger Geruch bemerkbar, ohne dass es jedoch gelang, Chinolin als solches zu isoliren oder nachzuweisen. Vielleicht ist auf die Gegenwart dieser Base auch die Rothfärbung der Salzsäure zurückzuführen, welche die bei jener Destillation mit Kalilauge entweichenden alkalischen Dämpfe beim Passiren derselben verursachen und welche in noch intensiverer Weise bei den Stickstoffbestimmungen der Berberinsalze nach Will-Varrentrapp auftritt. Bei der Oxydation selbst konnte ein Geruch

nach Ammoniak oder nach dessen Abkömmlingen nicht wahrgenommen werden. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass das bei der Destillation mit Kalilauge entwickelte Ammoniak etc. nur die Spaltungsproducte einer anderen stickstoffhaltigen Verbindung sind, welche in geringer Menge in der mit Aether ausgeschüttelten Salzmasse enthalten ist. Durch Chloroform konnte jener Salzmasse, nach Zusatz von Kalilauge, nur eine geringe Menge eines Körpers entzogen werden, welcher mit Phosphomolybdänsäure eine Alkaloïdreaction lieferte.

Sieht man ab von dem Kohlensäureanhydrid, der Oxalsäure, der Salpetersäure und dem Ammoniak (?), welche als Oxydationsproducte des Berberins in alkaliseher Lösung durch Kaliumpermanganat gebildet werden, so wurden bisher nur zwei Verbindungen (A und B) isolirt, welche beide den Charakter von Säuren tragen.

Oxydationsproduct A.

(Hemipinsäure.)

Von den Oxydationsproducten, welche bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung auf Berberin gebildet werden, ist die Verbindung A der Menge nach das wesentlichste. Wie bereits erwähnt, gelang es, davon etwa 30 Proc. vom angewendeten Berberin zu isoliren. Die neue Verbindung bildete, aus ihrem Bleisalz abgeschieden, farblose, nadel- oder tafelförmige Krystalle von saurer Reaction, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether, besonders beim Erwärmen, leicht auflösten. Die Verbindung enthält Krystallwasser, welches dieselbe zum Theil schon beim Liegen an der Luft, vollständig bei 100 ^{0} verliert. Die bei 100 ^{0} getrocknete Verbindung schmilzt bei 160 — 161 ^{0} C. zu einem farblosen Liquidum. Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

1) 0,5078 g Substanz verloren bei 100 ^{0} C. 0,0686 g an Gewicht.
2) 0,5629 g „ „ „ „ 0,0764 g „ „
3) 0,5206 g „ „ „ „ 0,0704 g „ „
4) 0,5485 g „ „ „ „ 0,0747 g „ „
5) 0,5533 g „ „ „ „ 0,0752 g „ „
6) 0,6897 g „ „ „ „ 0,0901 g „ „
7) 0,8171 g „ „ „ „ 0,1053 g „ „
8) 1,1537 g „ „ „ „ 0,1399 g „ „
9) 0,8824 g „ „ „ „ 0,01256 g „ „

In Procenten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
H^2O	13,51	13,59	13,52	13,68	13,59	13,06	12,88	12,12	1,42.

Die zur Wasserbestimmung 9 verwendeten Krystalle hatten sich aus sehr concentrirter Lösung ausgeschieden.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz lieferten folgende Daten:

1)	0,2548 g Substanz	ergaben	0,4943 g CO^2	und	0,0975 g H^2O.
2)	0,1478 g „	„	0,2852 g „	„	0,0606 g „
3)	0,1186 g „	„	0,2284 g „	„	0,0479 g „
4)	0,302 g „	„	0,5869 g „	„	0,1238 g „

In Procenten:

	1.	2.	3.	4.
C	52,91	52,62	52,52	53,0
H	4,25	4,55	4,48	4,55.

Obige Werthe würden am besten auf die Formel $C^{10}H^{10}O^6 + 2H^2O$ stimmen, welche verlangt:

H^2O	13,74
C	53,09
H	4,42

Die Formel $C^{10}H^{10}O^6 + 2H^2O$ kommt der durch Oxydation des Narcotins gebildeten Hemipinsäure zu, mit welcher die aus dem Berberin durch Oxydation gewonnene Säure bei einer vorläufigen Prüfung auch in der Mehrzahl ihrer Reactionen übereinstimmte. So wurde z. B. die wässerige, sauer reagirende Lösung der aus Berberin gewonnenen Verbindung durch Bleiacetatlösung, durch Baryt- und Kalkwasser, sowie durch neutrales Eisenchlorid sofort gefällt, wogegen Silbernitratlösung erst dann einen Niederschlag hervorrief, wenn die Lösung erwärmt oder mit Ammoniak neutralisirt worden war. Durch Erhitzen mit überschüssigem Kalihydrat und wenig Wasser resultirte eine Säure, die die Reactionen der Protocatechusäure zeigte. Obschon in dem vorstehenden Verhalten die aus Berberin und aus Narcotin gewonnenen Säuren übereinstimmen, wagten wir doch nicht, ohne Weiteres beide Verbindungen zu identificiren, da der Schmelzpunkt der Berberin-Hemipinsäure mit den Angaben, welche über den Schmelzpunkt der Narcotin-Hemipinsäure in der Literatur vorliegen, nicht im Einklang steht. Der Schmelzpunkt letzterer Verbindung soll

nach Wöhler[1] bei 180 ° C.,
„ Beckett und Wright[2] „ 182 ° C.,
„ Wegscheider[3] „ 175 ° C. und 179 ° C.

liegen. Auch die für den Gehalt an Krystallwasser gefundenen Werthe stimmen nicht ganz mit den Angaben überein, welche über die Narcotin-Hemipinsäure vorliegen, obschon nach Matthiessen und Forster[4] letztere Säure mit 0,5 bis 2,5 Mol. Krystallwasser krystallisiren kann. In Erwägung dieser Verschiedenheiten und in Berücksichtigung des Umstandes, dass bei der Oxydation von Pflanzenbasen zu jener Zeit nur bei dem Narcotin die Bildung beträchtlicher Mengen von Hemipinsäure beobachtet war, haben wir es für angezeigt gehalten, die Berberin-Hemipinsäure mit der Narcotin-Hemipinsäure zu vergleichen, um hierdurch einen sicheren Anhalt für deren Identität, bezüglich deren Verschiedenheit zu gewinnen. Der Eine von uns (Schilbach) hat daher beträchtliche Mengen von Hemipinsäure nach den Angaben von Wöhler[4] und von Wegscheider[5] aus Narcotin dargestellt und diese Säure mit der aus Berberin gewonnenen Verbindung verglichen.

Darstellung der Hemipinsäure aus Narcotin.

(C. Schilbach.)

Von den verschiedenen Verfahren, welche sich in der Literatur vorfinden, um aus Narcotin Hemipinsäure zu gewinnen, schien die von Wegscheider nach Beobachtungen von Matthiessen und Forster[6] ausgearbeitete Methode am zweckmässigsten zu sein. Nach diesem Verfahren wird Opiansäure durch Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge und Eingiessen des Reactionsproductes in verdünnte Schwefelsäure in Hemipinsäure übergeführt:

$$2C^{10}H^{10}O^{5} = C^{10}H^{10}O^{6} + C^{10}H^{10}O^{4}$$

Opiansäure. Hemipinsäure. Meconin.

Die zu dieser Bereitungsweise erforderliche Opiansäure wurde nach der Vorschrift von Wöhler dargestellt, indem in die siedende

1) Annal. d. Chem. 50, 17.
2) Jahresber. d. Chem. 1876, 806.
3) Monatsh. f. Ch. 3, 348.
4) Annal. d. Chem. 50, 19.
5) Monatsh. f. Chem. 4.
6) Annal. d. Chem. 86, 190.

Lösung von 20 g Narcotin in einem Gemisch von 300 g Wasser und 17 ccm Schwefelsäure 30 g bestes Braunsteinpulver eingetragen wurde. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung wurde die heisse Lösung filtrirt und zum Erkalten bei Seite gestellt. Die durch directes Auskrystallisirenlassen und durch Eindampfen der Mutterlaugen gewonnenen Krystalle von Opiansäure wurden durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt. Die auf diese Weise gewonnene, blendend weisse Nadeln bildende Opiansäure schmolz, nach dem Trocknen bei 100° C., bei 140° C., 143° C. und 145° C. Nach Matthiessen und Forster[1] liegt der Schmelzpunkt der Opiansäure bei 140° C., nach Liebermann und Chojnacki[2] bei 145° C., nach Jörgensen[3] bei 144,5° C., nach Prinz[4] und nach Wegscheider[5] bei 150° C.

Zur Ueberführung von Opiansäure in Hemipinsäure giebt Wegscheider[6] folgende Vorschrift: „In eine kochend heisse Lösung von 10 g Aetzkali — bereitet durch Zusatz einer dem Aetzkali gleichen Menge Wassers — trage man 2 g gut getrocknete Opiansäure ein und erhitze so lange, bis Gallertbildung eingetreten ist.“ Bei hinreichend gewesener Einwirkung des Kalihydrates auf die Opiansäure giebt eine mit Schwefelsäure angesäuerte und mit Aether ausgeschüttelte Probe dieser Schmelze an letzteren Hemipinsäure ab, und der in Wasser aufgenommene Aetherrückstand zeigt die für diese Säure charakteristischen Fällungen mit Eisenchlorid-, Bleiacetat- und Silbernitratlösung. Beobachtet man diese Reactionen nicht, so muss die Kalischmelze noch etwas weiter, jedoch nicht bis zur auftretenden Bräunung erhitzt werden.

„Erwies sich die Operation als gelungen, so giesse man die Schmelze vorsichtig in soviel verdünnte Schwefelsäure, dass eine stark saure Lösung hervorgeht.“

Obiges Verfahren lieferte bei verschiedenen Versuchen recht gute Resultate. Das aus der erkalteten sauren Lösung ausgeschiedene Meconin schmolz, in Uebereinstimmung mit den Angaben Wegscheiders, bei 101—102° C. Die in der Literatur häufig ver-

---

1) Ann. d. Ch. u. Ph. 86. 190.
2) Ann. d. Ch. u. Ph. 162. 332.
3) Journ. f. pract. Ch. N. F. 2. 446.
4) Annal. d. Ch. u. Ph. 24. 356.
5) Monatsh. f. Ch. 3. 348.
6) Monatsh. f. Ch. 4. 270.

breitete Angabe, dass das Meconin bei 110° C. schmilzt, ist somit eine irrthümliche. Das für die Bestimmung des Schmelzpunktes und zur Constatirung der Reinheit zur Elementaranalyse verwendete Meconin war über Schwefelsäure getrocknet worden. Es lieferten:

0,206 g = 0,4645 CO^2 = 61,51 Proc. C
0,0959 H^2O = 5,16 „ H

berechnet:		gefunden:
für $C^{10}H^{10}O^4$		
C	61,85	61,51
H	5,15	6,16.

Zur Isolirung der in der von dem Meconin getrennten sauren Flüssigkeit enthaltenen Hemipinsäure wurde dieselbe neutralisirt, zur Trockne verdampft und der hierbei verbleibende Rückstand, nach dem Durchfeuchten mit Schwefelsäure, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Beim Auflösen des Aetherextractes in wenig Wasser schieden sich die letzten Reste des Meconins ab, wogegen die Hemipinsäure erst beim Verdunsten der filtrirten Lösung in Krystallen resultirte. Die auf diese Weise gewonnene Hemipinsäure wurde entweder durch Umkrystallisiren aus Wasser oder durch Ueberführung in das Bleisalz (vgl. oben) gereinigt.

Die in der angegebenen Weise gewonnene Narcotin-Hemipinsäure bildete farblose Krystalle, welche sich weder in dem Aeusseren, noch in den Reactionen, noch in der Zusammensetzung von der aus Berberin erhaltenen Hemipinsäure unterschieden. Der Schmelzpunkt derselben lag, nach dem Trocknen bei 100° C., ebenfalls bei 160 bis 161° C. Auch der Wassergehalt wurde übereinstimmend mit der Berberin-Hemipinsäure gefunden, indem die aus verdünnter Lösung ausgeschiedenen Krystalle 13,34 Proc., entsprechend 2 Mol. H^2O, an Gewicht verloren, wogegen bei den aus concentrirter Lösung gewonnenen Krystallen nur einen Gewichtsverlust von 1,12 Proc. bei 100° C. erlitten:

1) 0,7877 g verloren bei 100° C. 0,1051 g an Gewicht,
2) 0,4738 g „ „ „ 0,003 g „ „

In Procenten:

	1.	2.	berechnet für $2H^2O$
H^2O	13,34	1,12	13,74

Die Analyse der bei 100° getrockneten Hemipinsäure ergab folgende Zahlen:

1) 0,2061 g Substanz lieferten 0,3981 g CO^2 und 0,0834 g H^2O,
1) 0,2332 g „ „ 0,4539 g „ „ 0,0974 g „

In Procenten:

	Berechnet für $C^{10}H^{10}O^6$	Gefunden 1.	2.
C	53,09	52,67	53,08
H	4,42	4,49	4,64.

Bezüglich der Krystallform der beiden Hemipinsäuren hatte Herr Professor Dr. O. Lüdecke in Halle a/S. die Güte uns Folgendes mitzutheilen:

„Die Krystalle der Hemipinsäure sind nach v. Lang, Chem. Soc. (2) 6. 357, in beiden Formen $2C^{10}H^{10}O^6 + H^2O$ und $C^{10}H^{10}O^6 + H^2O$ monoklin. Die vorliegenden Krystalle, welche auf drei verschiedene Arten dargestellt sind, scheinen dies zu bestätigen, doch liessen sich Winkel nur an einer Varietät messen (Opiansäure). Alle drei Varietäten bilden säulenförmige Krystalle der Combination ∞P, $\infty P\infty$ des monoklinen Systems; am Ende sind sie zum Theil von gerundeten Flächen begrenzt, zum Theil verbrochen. Die Maxima Auslöschungen wurden bei allen dreien auf ∞P gegen die Kante der letzteren gleich ca. 20° gefunden; die auf $\infty P\infty$ bei den aus Berberin dargestellten zu 28°. (Eine Vergleichung dieser Werthe mit denen an den von v. Lang gemessenen Krystallen war unmöglich, da derselbe die optischen Verhältnisse nicht berücksichtigt; hingegen stimmt der an der aus Opiansäure dargestellten Hemipinsäure mit den von v. Lang gemessenen hinreichend überein.) Es ist demnach wahrscheinlich, dass alle drei Varietäten identisch sind.“

Zur weiteren Identificirung von Narcotin- und Berberin-Hemipinsäure wurden noch in den Bereich der Untersuchung gezogen: die sauren Kaliumsalze, die Silbersalze, die Anhydride und die Aethyläther beider Verbindungen.

Saures hemipinsaures Kalium: $C^{10}H^9KO^6 + 2,5H^2O$.

Zur Darstellung dieses bereits von Wegscheider[1] untersuchten Salzes wurden beliebige Mengen der beiden Säuren in Wasser gelöst, die Lösungen je in zwei gleiche Theile getheilt, der eine Theil mit Kalilauge neutralisirt und hierauf mit dem anderen gemischt. Beim freiwilligen Verdunsten resultirten in beiden Fällen wasserhelle, sechs-

1) Monatsh. f. Chem. 3. 356.

seitige, luftbeständige Tafeln mit saurer Reaction. In der Zusammensetzung und in der Krystallform beider Salze herrschte vollkommene Uebereinstimmung.

Es verloren bei 100° vom sauren hemipinsauren Kalium aus

Berberin

I. 0,3401 g 0,0497 g H^2O = 14,61 Proc.,

II. 0,2799 „ 0,0408 „ H^2O = 14,57 „ ;

Opiansäure

III. 0,378 g 0,0552 g H^2O = 14,60 Proc.

Nach dem Trocknen bei 100° C. lieferten:

I. 0,2391 g 0,0797 K^2SO^4 = 0,0357 K = 14,91 Proc.,

III. 0,3232 g 0,107 K^2SO^4 = 0,04795 K = 14,83 „ ;

berechnet:		gefunden:	
	Berberin.		Opiansäure.
für $C^{10}H^9O^6K + 2{,}5H^2O$	I.	II.	III.
H^2O 14,56	14,61	14,57	14,603;

berechnet:	gefunden:	
für $C^{10}H^9O^6K$	I.	II.
K 14,77	14,91	14,83.

Als Resultat der krystallographischen Untersuchung des sauren hemipinsauren Kaliums hatte Herr Prof. Lüdicke in Halle die Güte uns Folgendes mitzutheilen: „Die Krystalle des sauren hemipinsauren Kaliums sind rhombisch; es sind Combinationen von $\infty\bar{P}\infty$ mit ∞P und mPn; die Fläche $\infty P\infty$ ist gestreift parallel der Säulenkante, parallel derselben liegt das Maximum der Auslöschung; die vier ebenen Winkel, welche die Combinationskante von mPn mit $\infty\bar{P}\infty$ in der letzteren Ebene bilden, betragen 128° (mikroskopische Messung an den aus Opiansäure erhaltenen Krystallen); die gleichen Combinationen und Winkel wurden an den aus Berberin dargestellten Krystallen des sauren hemipinsauren Kaliums gefunden; es sind demnach beide identisch.“

Hemipinsaures Silber $C^{10}H^8Ag^2O^6$.

Das hemipinsaure Silber kann leicht auf folgende Weise dargestellt werden: Die kalt gesättigte, wässerige Lösung der Hemipinsäure werde mit Ammoniak neutralisirt und alsdann mit Silbernitratlösung im geringen Ueberschusse versetzt. Der hierdurch entstandene weisse Niederschlag ist sofort zu sammeln, bei Lichtabschluss mit kleinen Mengen kalten Wassers auszuwaschen, zwischen Fliesspapier

zu pressen und bei mässiger Wärme zu trocknen. Die beiden Hemipinsäuren zeigten bei der Bildung ihres Silbersalzes ein vollständig gleiches Verhalten.

Beide Silbersalze sind in kaltem Wasser schwer löslich; von salpetersäurehaltigem oder von ammoniakhaltigem Wasser werden sie dagegen leicht gelöst. Krystallwasser ist in beiden Salzen nicht enthalten. Bei 100° C. verlor hemipinsaures Silber aus:

Berberin:			Opiansäure:		
	0,30785 g	0,0003 g H^2O		0,4523 g	0,0005 g H^2O
1)	0,1528 g gaben	0,1502 g CO^2	3)	0,4026 g gaben	0,4061 g CO^2
		0,0284 g H^2O			0,0703 g H^2O
		0,0758 g Ag			0,1975 g Ag
2)	0,3032 g gaben	0,3037 g CO^2	4)	0,1556 g gaben	0,0745 g Ag
		0,0554 g H^2O	5)	0,4518 g „	0,22155 g Ag

In Procenten:

	berechnet:	gefunden:				
	für $C^{10}H^8Ag^2O^6$	1.	2.	3.	4.	5.
C	27,27	26,81	27,31	27,50	—	—
H	1,82	2,06	2,03	1,94	—	—
Ag	49,09	49,60	—	49,05	48,45	49,03.

Hemipinsäureanhydrid: $C^{10}H^8O^5$.

Da es eine charakteristische Eigenschaft der Narcotin-Hemipinsäure ist, schon bei einer Temperatur, die wenig über der des Schmelzpunktes liegt, glatt in Hemipinsäureanhydrid überzugehen, so haben wir auch die aus Berberin gewonnene Hemipinsäure nach dieser Richtung hin untersucht. Das Hemipinsäureanhydrid wurde aus beiden Säuren, nach den Angaben von Matthiessen und Wright,[1] durch halbstündiges Erhitzen derselben auf 170° C. gewonnen.

Die Anhydridbildung fand in beiden Fällen nach folgender Gleichung statt:

$$C^6H^2\begin{cases}(OCH^3)^2\\ CO.OH\\ CO.OH\end{cases} = H^2O + C^6H^2\begin{cases}(OCH^3)^2\\ CO\\ CO\end{cases}\!\!>O$$

Hemipinsäure — Hemipinsäureanhydrid.

Aus diesem gleichartigen Verhalten der beiden Hemipinsäuren geht hervor, dass sich in beiden Säuren die Carboxylgruppen: CO.OH, in der Orthostellung befinden.

1) Chem. Centralbl. 1870, 407.

Erhöht man die Temperatur bei dieser Operation über 170° hinaus, so bemerkt man zuweilen, dass das Anhydrid sich in langen, spiessförmigen, fast glashellen Krystallen an den kälteren Theilen des Reagenzglases ansetzt, Nadeln, die glatt bei 166.7° schmelzen.

Die bei dieser Operation schliesslich erhaltene Schmelze löst man zur Isolirung des Hemipinsäureanhydrids in wenig heissem, absolutem Alkohol, filtrirt heiss und lässt die Lösung an einem kühlen, trocknen Ort erkalten. Aus dieser neutral reagirenden, eine blaue Fluorescenz zeigenden Lösung scheidet sich das Hemipinsäureanhydrid in weissen, nadelförmigen Krystallen ab. Beide Anhydride schmolzen bei 166 bis 167° C. Bei der Analyse lieferte das Hemipinsäureanhydrid aus:

	Berberin,		Opiansäure,
I)	0.1893 g = 0,4012 CO^2;	II)	0,2101 g = 0,4448 CO^2
	0,0739 H^2O		0,0777 H^2O,

berechnet:		gefunden:	
für	$C^{10}H^8O^5$	I.	II.
C	57,69	57,79	57,73
H	3,48	4,33	4,10.

Zur weiteren Identificirung der beiden Hemipinsäureanhydride haben wir dieselben nach den Angaben von Wegscheider[1] in Aethylhemipinsäure übergeführt. Zu diesem Behuf wurde je ein Gramm Säure-Anhydrid in 25 g Weingeist von 95 Proc. gelöst, und die filtrirte Lösung fast auf ein Drittel eingedampft. In beiden Fällen wurden wohl ausgebildete, farblose, durchsichtige Krystalle von stark saurer Reaction erhalten, welche zur weiteren Reinigung im Verein mit den aus den Mutterlaugen gewonnenen Krystallen aus Weingeist umkrystallisirt wurden.

Bei der Schmelzpunktbestimmung ergaben sich folgende Daten, und zwar von den Hemipinsäure-Aethyl-Ester aus:

	Berberin:	Opiansäure:
a) Lufttrocken und zerrieben:	138/9°	136°,
nachdem die Proben völlig wieder erkaltet waren	133/4°	129/31°;

---

1) Monatshefte für Chemie 3.

Berberin:	Opiansäure:

b) zerrieben und über Schwefelsäure gebracht. I. Nach 18stündigem Austrocknen

142/3°	140/1°,

nachdem die Proben I. völlig wieder erkaltet waren

131/2°	130°.

II. Nach 24stündigem Austrocknen:

142°	141°,

nachdem die Proben II. völlig wieder erkaltet waren:

136/7°	134/35°.

III. Nach 72stündigem Austrocknen:

142°	142°,

Die letzteren Schmelzpunkte würden im Einklang stehen mit den bezüglichen Angaben Wegscheider's

nachdem die Proben III. völlig wieder erkaltet waren:

131/2°	130°.

c) Nach längerem Trocknen bei 100° schmolzen sie glatt bei:

132,5°	132,5°.

Aus den vorstehenden Schmelzpunktsbestimmungen geht zunächst hervor, dass zwischen der Aethyl-Hemipinsäure aus Narcotin und aus Berberin kein Unterschied vorhanden ist. Die bezüglichen Daten zeigen jedoch weiter, dass durch das Schmelzen, sowie durch das längere Trocknen bei 100° eine wesentliche Erniedrigung des Schmelzpunktes eintritt, bis letzterer bei 132,5° C. anlangt, also bei dem Temperaturgrade, bei welchem nach Anderson[1] die durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in alkoholische Hemipinsäurelösung darstellbare Isomere der Aethyl-Hemipinsäure schmilzt. Wenn die nach Wegscheider und nach Anderson dargestellten Aethyl-Hemipinsäuren wirklich als Isomere aufzufassen sind, so dürfte obige Beobachtung wohl in einer molecularen Umlagerung eine Erklärung finden.

Eigenthümlicher Weise stimmt der Wasserstoffgehalt der aus dem Anhydrid dargestellten Aethyl-Hemipinsäure mit den Angaben Anderson's überein.

Bei der Wasserbestimmung verloren

I. 0,1596 g 0,016 g $H^2O = 10,02$ Proc.;

II. 0,16785 g 0,012 g $H^2O = 7,14$ „

berechnet für $C^{10}H^9O^6 . C^2H^5 + 1\frac{1}{2} H^2O$: 9,61 Proc. H^2O.

1) Annal. d. Chem. 86, 195.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindungen ergab folgende Daten:

1) 0,13755 g lieferten 0,2845 g CO^2 und 0,0723 g H^2O,
2) 0,1494 g „ 0,3101 g „ „ 0,0754 g „

In Procenten:

Berechnet für: $C^{10}H^9O^6 . C^2H^5$		Gefunden: 1.	2.
C	56,69	56,41	56,60
H	5,51	5,84	5,60.

Verhalten der Hemipinsäuren gegen Salzsäure.

Obschon die vorstehenden Daten bereits zur Genüge die Identität der aus Narcotin und aus Berberin dargestellten Hemipinsäure darthun, haben wir doch noch die für Narcotin-Hemipinsäure charakteristische Spaltung durch Salzsäure ausgeführt.

Als Matthiessen und Foster[1] die Einwirkung der concentrirten und verdünnten Halogenwasserstoffsäuren des Chlors und Jods auf Opiansäure, Meconin und Hemipinsäure studirten, erhielten sie bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Hemipinsäure eine neue, von ihnen Methylhypogallussäure genannte Säure:

$$C^{10}H^{10}O^6 + HCl = C^8H^8O^4 + CH^3Cl + CO^2;$$

Hemipinsäure — Methyl-hypogallussäure — Methylchlorid

zugleich beobachteten sie die Bildung von Methylchlorid und Kohlensäureanhydrid. Bei einer Wiederholung dieses Versuches und bei genauerem Studium der hierbei sich vollziehenden Vorgänge fand Wegscheider[2], dass sich hierbei ausser den beiden letztgenannten, gasförmigen Verbindungen Iso-Vanillinsäure und Protokatechusäure bilden:

$$2C^6H^2\begin{cases}(OCH^3)^2\\COOH\\COOH\end{cases} + 3HCl = C^6H^3\begin{cases}(OCH^3)\\OH\\COOH\end{cases} + C^6H^3\begin{cases}OH\\OH\\COOH\end{cases} + 3CH^3Cl + 2CO^2.$$

Iso-Vanillinsäure — Protokatechusäure

Zur Realisirung dieser Spaltung wurde je 1 g Hemipinsäure mit 2,5 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und 7 ccm Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre 3 Stunden lang auf 160° bis 170° erhitzt. Nach dem Abkühlen enthielten die Röhren eine von sehr

1) Annal. d. Ch. u. Ph. Supl. 5. 332.
2) Monatsh. f. Chem. 4. 270.

vielen, strahlig gruppirten, feinen Krystallnadeln durchsetzte Flüssigkeit von schwach gelblicher Farbe; beim Oeffnen der Röhren entwich ein aromatisch riechendes, kohlensäurehaltiges Gas.

Die auf einem Filter gesammelten und mit kaltem Wasser ausgewaschenen Krystalle wurden auf einem Thonteller abgesaugt; in gleicher Weise wurde mit den aus Mutterlaugen gewonnenen Krystallen verfahren.

Die Mutterlaugen zeigten alle die für die Protokatechusäure charakteristischen Reactionen; sie wurden durch Eisenchloridlösung grün gefärbt, auf Zusatz sehr verdünnter Lösung von kohlensaurem Natrium blau, bald darauf in roth übergehend. Nach der Neutralisation entstand durch Ferrosulfatlösung eine violette, nach Ammoniakzusatz eine rothe Farbe. Die erhaltenen Krystalle wurden noch einmal aus kochendem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle, umkrystallisirt. Dieselben enthielten kein Krystallwasser, trotzdem wurden sie sowohl zur Schmelzpunktbestimmung, als auch für die Elementaranalyse zuvor bei 100° — 105° getrocknet.

Iso-Vanillinsäure aus

Berberin	Narcotin
bei 240°	242°

gleichmässig schmelzend, lieferten:

I. 0,2013 g = 0,4217 CO^2 — 0,0895 H^2O

II. 0,1180 g = 0,2463 CO^2 — 0,0546 H^2O

Berechnet für $C^8H^8O^4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C 57,14	57,13	56,93
H 4,76	4,94	5,14

Die sonstigen Angaben über den Schmelzpunkt der Iso-Vanillinsäure lauten auf 250°.

Als Resultat der vorstehenden vergleichenden Untersuchungen geht mit Sicherheit hervor, dass die durch Oxydation des Berberins, unter Anwendung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, als Hauptproduct gebildete Säure identisch mit Narcotin-Hemipinsäure ist. Es werden hierdurch zwei Pflanzenbasen zu einander in Beziehung gebracht, die dies bisher weder durch ihr Vorkommen, noch durch ihr physiologisches Verhalten vermuthen liessen.

Oxydationsproduct B.

Wie bereits im Vorstehenden erörtert ist, wird bei der Oxydation des Berberins durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung neben Hemipinsäure noch eine zweite, stickstoffhaltige Säure in geringer Menge gebildet, welche sich schon durch das Aeussere, die Löslichkeitsverhältnisse und den Schmelzpunkt wesentlich von der Hemipinsäure unterscheidet. Diese zweite Säure resultirte zunächst in kleinen, warzenförmigen, bei 218—220^0 schmelzenden Kryställchen, deren wässerige Lösung auf Zusatz von Ferrosulfat, Ferrichlorid, Kaliumdichromat und Platinchlorid keine bemerkenswerthe Veränderung erlitt, dagegen, namentlich in concentrirter Lösung durch Silbernitrat und durch Bleiacetat gefällt wurde. Das aus der mit Ammoniak neutralisirten Silberlösung durch Fällung mit Silbernitrat dargestellte lichtbeständige Silbersalz lieferte bei der Analyse folgende Daten:

0,9859 g lufttrockene Substanz verloren bei 100^0 0,0866 g an Gewicht, entsprechend 8,98 Proc. H^2O.

1) 0,2011 g der bei 100^0 getrockneten Verbindung ergaben 0,2322 g CO^2 und 0,0341 g H^2O.

2) 0,3804 g Substanz ergaben 0,1816 g Ag.

In Procenten:

	1)	2)
C	30,36	—
H	1,80	—
Ag	—	47,73.

Die aus diesem Silbersalze wieder abgeschiedene Säure färbte sich bei 200^0 nur wenig, bei 213^0 nahm sie eine bräunlich-gelbe Farbe an, um schliesslich bei 227^0 zu schmelzen.

Geben diese, durch Mangel an Material bedingten lückenhaften Beobachtungen auch vorläufig keinen bestimmten Aufschluss über die chemische Natur dieser Säuren, so scheinen dieselben doch auf eine Pyridinmonocarbonsäure (vielleicht auf Nicotinsäure, Schmelzp. 227/228^0) hinzuweisen. Das Silbersalz einer derartigen Säure würde der Theorie nach verlangen:

C	31,30
H	1,74
Ag	46,95.

Ueber das Verhalten des Berberins gegen Kaliumpermanganat in saurer Lösung, gegen Braunstein und Schwefelsäure sowie gegen andere Oxydationsmittel soll in einer weiteren Abhandlung berichtet werden, einer Publication, in welcher dann gleichzeitig auch einige weitere Derivate des Berberins und des Hydroberberins beschrieben werden sollen.

Marburg im October 1886. (Eingegangen 21./12. 86. R.)

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Die Constitution des Benzols. — Zur Versinnlichung der Constitution des Benzols hat man viele graphische Formeln ersonnen, welche aber mit Ausnahme der Ladenburg'schen Prismenformel alle in der Beziehung mangelhaft sind, dass sie eine Lagerung der sechs Atome Kohlenstoff des Benzolmoleküls in der Fläche voraussetzen, während es naturgemäss ist, die Anordnung derselben als eine räumliche anzunehmen.

Durch die Versuche von Jul. Thomsen über die Verbrennungswärme des Benzols ist es im höchsten Grade wahrscheinlich geworden, dass das Benzolmolekül keine doppelten Bindungen enthält, welche bekanntlich auch die sehr gebräuchliche Kekulé'sche Formel voraussetzt, und dass die sechs Atome Kohlenstoff durch neun einfache Bindungen aneinander verknüpft sind. J. Thomsen kommt nun zur Construction der Octaëderform, als deren Eigenschaften er hinstellt: 1) Die sechs Atome Kohlenstoff sind gleichmässig in einer Kugelfläche vertheilt und entsprechen den Ecken eines regulären Octaëders. 2) Alle Kohlenstoffatome sind identisch; jedes derselben ist mit 3 anderen durch eine axiäre (diametrale) und 2 peripherische (den Kanten eines Octaëders entsprechende) Bindungen verknüpft. 3) Zweifache Substitutionsproducte sind nur zu dreien möglich; (wie auch bei Kekulé) z. B. 1 : 2, 1 : 3 und 1 : 4, denn die Atome 2 und 6 sowie 3 und 5 sind gegenüber dem Atom 1 völlig identisch. 4) Die 3 axiären, das Octaëder constituirenden Bindungen sind unlöslich, wogegen von den 6 peripherischen Bindungen sich jede zweite auslösen lässt, ohne die Stabilität des Axensystems aufzuheben. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 19, 2944.*)

Ueber einige hochmoleculare Benzolderivate berichtet F. Krafft. Derselbe fand, dass die Einführung selbst sehr grosser gesättigter Säure- oder Alkoholradicale ins Benzol mit Leichtigkeit gelingt und dabei scharf charakteristische Derivate entstehen. Aus Palmitylchlorid $C^{15}H^{31}$. COCl und Benzol wird in Gegenwart von Aluminiumchlorid Pentadecylphenylketon $C^{15}H^{31}$. CO . C^6H^5 erhalten. Dasselbe krystallisirt aus heissem Weingeist in grossen glänzenden Blättern und schmilzt bei 59°. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung liefert es Benzoësäure und Pentadecylsäure $C^{15}H^{30}O^2$.

Hexadecylbenzol (Cetylbenzol) $C^{16}H^{33}$. C^6H^5 und Octadecylbenzol $C^{18}H^{37}$. C^6H^5 wurden aus Cetyljodid bezw. Octadecyljodid, Jodbenzol und Natrium erhalten. Beide krystallisiren, ersterer schmilzt bei 27°, letzterer bei 36°. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2982.*)

Die Synthese des Pyrrols gelang G. Ciamician und P. Silber. Dieselben zeigten bereits früher, dass es leicht gelingt, vom Succinimid zum Tetrachlorpyrrol zu kommen, indem man ersteres durch Chlorgas in Bichlormaleïnimid umwandelt, welches mit PCl^5 das Perchlorid C^4Cl^7N liefert,

welches leicht durch Zink und Essigsäure zu Tetrachlorpyrrol reducirt wird. Dieses lässt sich nun durch Erhitzen mit Jodkalium in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler leicht in Tetrajodpyrrol verwandeln. Löst man das so erhaltene Tetrajodpyrrol in Kalilauge und erwärmt mit Zinkstaub, so geht es unter stürmischer Reaction in Pyrrol über, welches durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen werden kann. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 3027.*)

Ueber Arabinose. — H. Kiliani zeigte bereits früher, dass Lävulose und Dextrose sich sehr leicht mit Blausäure zu Cyanhydrinen vereinigen, welche bei geeigneter Behandlung in die gut krystallisirenden Lactone der entsprechenden Carbonsäuren verwandelt werden können. Verf. hat jetzt auch die Arabinose in dieser Richtung studirt. Zur Darstellung derselben benutzt man am besten Kirschgummi, indem man 1 Theil Kirschgummi mit 8 Theilen zweiprocentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers 18 Stunden erhitzt, dann mit Barytwasser neutralisirt, auf ein kleines Volumen eindampft, mit Alkohol auszieht und den Verdunstungsrückstand durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

Bei der Oxydation der Arabinose mittelst Brom wurde die Arabonsäure $C^5H^{10}O^6$ erhalten, dieselbe ist also nach ihrer Zusammensetzung eine Tetraoxyvaleriansäure.

Behufs Einwirkung von Blausäure auf Arabinose wurde 1 Theil in 1 Theil Wasser durch Erhitzen gelöst und nach dem Erkalten mit einer äquivalenten Menge einer 60—70proc. Blausäure gemischt und die Mischung in einem luftdicht verschlossenen Kolben bei Zimmertemperatur bei Seite gestellt. Nach ca. 8 Tagen färbte sich die Lösung gelb, bald darauf begann die Abscheidung eines Krystallmehles, welche nach einigen Stunden beendet war. Dieses Krystallmehl erwies sich als das Amid der Arabinosecarbonsäure $C^7H^{15}O^7N$. Durch Auflösen der Amide in der äquivalenten Menge heissen Barytwassers, Verdampfen bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches und genaues Ausfällen des Baryums erhielt Verf. nach genügender Concentration des Filtrats eine faserige Krystallmasse, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, stark glänzenden Nadeln erschien und das Lacton der Arabinosecarbonsäure $C^7H^{12}O^7$ darstellte.

Die von dem ersterwähnten Amid der Arabinosecarbonsäure abfiltrirte Flüssigkeit enthielt in der Hauptsache das Ammoniumsalz dieser Säure. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 3029.*)

Ueber den Kohlensäuregehalt der Luft. — In einer sehr ausführlichen Arbeit bespricht R. Blochmann eingehend alle früheren Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der atmosphärischen Luft und kommt schliesslich zu dem Resultate, dass man nach dem heutigen Standpunkt Folgendes annehmen muss:

1) Der durchschnittliche Kohlensäuregehalt der Luft beträgt dem Volumen nach 0,00030; mit zunehmender Höhe findet eine Aenderung des Kohlensäuregehaltes der Luft (die Bestimmungen erstrecken sich bis zu 3000 m Höhe) nicht statt.

2) Der Kohlensäuregehalt der Luft über dem Festland und dem Meere ist im Allgemeinen derselbe. Ueber dem Lande enthält die Luft am Tage in 10000 Vol. im Durchschnitt 0,2—0,3 Vol. Kohlensäure weniger als in der Nacht; über dem Meere ist ein ähnlicher Unterschied nicht nachgewiesen.

3) Die Schwankungen im Kohlensäuregehalt der Luft bewegen sich in der Regel innerhalb eines Zehntausendstel, etwa von 2,5—3,5 Vol. für 10000 Vol. Luft.

4) Die Einflüsse der Vegetation, der Verwesungsprocesse im Boden, des gesteigerten Verbrauchs an Brennmaterial in den Städten u. s. w. lassen sich nur in unmittelbarer Nähe dieser Vorgänge und nächster Nachbarschaft des

Eintretens der Producte der langsamen und raschen Verbrennung in die Luft erkennen, eine Veränderung des Kohlensäuregehaltes durch dieselben auf weitere Entfernungen ist experimentell nicht nachweisbar. Nur vulkanische Erscheinungen vermögen den Kohlensäuregehalt der Luft auf grössere Entfernungen messbar zu beeinflussen.

5) Bei Nebel und bei bedecktem Himmel ist die Menge der Kohlensäure bei ruhigem Wetter etwas grösser, als bei klarem Himmel und bewegter Luft.

6) In den Städten ist der Kohlensäuregehalt der Luft nicht an allen Orten gleich, sondern wird durch locale Verhältnisse beeinflusst. (*Liebigs Ann. d. Chemie 237, 39.*)

Ueber Pipitzahoïnsäure berichten R. Anschütz und J. W. Leather. Dieselbe wurde zuerst im Jahre 1855 von Weld untersucht und stammt aus den Wurzeln von Trixis Pipitzahuac. Die Pipitzahoïnsäure gerieth jedoch in Vergessenheit, bis auf der Wiesbadener Apotheker-Versammlung im Jahre 1883 Apotheker Vigener von neuem die Aufmerksamkeit auf sie lenkte, auf dessen Veranlassung nunmehr die Verf. ein sehr eingehendes Studium derselben vornahmen. Die getrocknete Wurzel enthält durchschnittlich 3,6 Proc. Pipitzahoïnsäure, welche durch Ausziehen der fein gepulverten Wurzeln mit Alkohol und Eingiessen des concentrirten Auszuges in 50° warmes Wasser gewonnen wird. Die Pipitzahoïnsäure schmilzt bei 103—104°, sublimirt leicht und ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht löslich. Sie hat die Formel $C^{15}H^{20}O^3$, welche auch Weld ihr beigelegt hatte. Sie ist ein Chinon; aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, sieht die Pipitzahoïnsäure dem aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirten Oxythymochinon in Farbe und Krystallform so ähnlich, dass beide durch das Auge schwer von einander zu unterscheiden sind. Das Dioxythymochinon ist wie die Oxypipitzahoïnsäure ein rother Körper; letztere wird erhalten durch Kochen einer mit etwas H^2SO^4 versetzten alkoholischen Lösung von Anilidopipitzahoïnsäure, gewonnen durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Pipitzahoïnsäure. Auf Zusatz von Wasser scheidet sie sich als rother Niederschlag aus, der sich mit Aether leicht ausschütteln lässt und aus diesem Lösungsmittel beim Verdunsten prachtvoll krystallisirt. Die Krystalle entsprechen der Formel $C^{15}H^{20}O^4$ und schmelzen bei 127—129°.

Der Vergleich der Pipitzahoïnsäure und des am besten gekannten Oxybenzolchinon mit dem Oxythymochinon, ergiebt eine grosse Analogie im Verhalten beider Körper und spricht dafür, dass ihre Constitution eine analoge ist. (*Liebigs Ann. d. Chem. 237, 90.*)

Ueber das Verhalten des Jods zum Realgar und über das Arsenjodosulfuret berichtet R. Schneider. Erhitzt man ein inniges Gemenge von 1 Mol. Realgar und 2 Atomen Jod bei möglichst abgehaltener Luft, so schmilzt die Masse ohne Auftreten von Joddampf zu einer dunkelrubinrothen bis braunrothen Flüssigkeit, die dann zu einer glasigen, vollkommen amorphen Masse erstarrt. Der Erfolg ist derselbe, wenn anstatt des natürlichen Realgar künstliches Arsensulfür genommen wird. Die Verbindung ist ein Arsenjodosulfuret der einfachen Zusammensetzung AsJS, wahrscheinlich ist die Formel jedoch complicirter = $AsJ^3 . As^2S^3$, wofür unter anderen der Umstand spricht, dass die Verbindung auch durch Zusammenschmelzen von As^2S^3 und AsJ^3 im Molecularverhältniss erhalten wird.

Bei 100° beginnt das Arsenjodosulfuret zu erweichen, wird dann dünnflüssig, siedet bei höherer Temperatur und destillirt unter theilweiser Zersetzung. Von Salzsäure wird es nur schwach und langsam angegriffen, etwas kräftiger von siedender Salpetersäure, wobei Joddämpfe auftreten, und von Königswasser; im letzten Falle unter Bildung von Chlorjod.

Von Kalilauge und ebenso von Ammoniak wird die Verbindung leicht und vollständig zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst, in welcher verdünnte Säure, ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff, eine gelbe, flockige Fällung von Dreifach-Schwefelarsen giebt, während der ganze Jod- und $^1/_3$ des Arsen-

gehalts in Lösung bleiben. Die Reaction verläuft demnach zweifelsohne nach folgenden Gleichungen:

1) $AsJ^3 . As^2S^3 + 8KOH = 3KJ + 2KAsO^2 + K^3AsS^3 + 4H^2O$;

2) $3KJ + 2KAsO^2 + K^3AsS^3 + 8HCl = 8KCl + AsJ^3 + As^2S^3 + 4H^2O$.

Lässt man dagegen eine Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff auf Realgar wirken, so verläuft die Reaction nach folgendem Schema:

$$As^2S^2 + 6J = 2AsJ^3 + S^2$$

d. h. es wird unter Ausscheidung von Schwefel Jodarsen gebildet. Auch wenn man Realgar und Jod in diesem Verhältnisse ganz vorsichtig zusammenschmilzt, werden im wesentlichen nur Jodarsen und Schwefel als Zersetzungsproducte erhalten. (*Journ. pract. Chem. 34, 505.*)

Ueber das Colchicin waren bis jetzt von den verschiedenen Autoren die widersprechendsten Angaben hinsichtlich der Darstellung, Eigenschaften und Zusammensetzung gemacht. S. Zeisel hat sich nunmehr sehr eingehend mit dem Colchicin beschäftigt. Zur Darstellung wurde unzerkleinerter Colchicumsamen bis zur Erschöpfung mit heissem 90proc. Alkohol extrahirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, von dem ungelösten (Fett, Harz etc.) getrennt und dann vielfach mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus dem syrupdicken Rückstande, den die erhaltenen Chloroformlösungen nach dem Destilliren aus dem Wasserbade hinterliesen, schieden sich nach einigen Tagen schöne Rosetten und kugelförmige Aggregate nadelförmiger Krystalle aus, deren Menge allmählich zunahm. Es zeigte sich bei der Untersuchung, dass diese Krystalle nicht Colchicin waren, sondern eine Verbindung von Colchicin mit 2 Mol. Chloroform, entsprechend der Zusammensetzung $C^{22}H^{25}NO^6 . 2CHCl^3$. Die Verbindung krystallisirt in schwach gelblich gefärbten, nadelförmigen Krystallen; sie verliert leicht Chloroform, jedoch zeigte ein zwei Jahre lang in einer schlecht schliessenden Pappschachtel aufbewahrtes Präparat noch immer ziemlich starken Gehalt davon. Um aus der Chloroformverbindung das Colchicin selbst zu gewinnen, wurde dieselbe in einen schief gestellten Kochkolben gebracht und durch ein entsprechend gebogenes Glasrohr Wasserdampf derart eingeblasen, dass die sich bildende Flüssigkeit durch den Dampf in fortwährender Bewegung erhalten wurde, wobei alles Chloroform verjagt wird. Aus der wässerigen Lösung wurde das Colchicin durch vollkommenes Abdampfen im Vacuum auf flachen Schalen gewonnen. Das Colchicin, dessen Formel Verf. abweichend von anderen Angaben zu $C^{22}H^{25}NO^6$ feststellte, besass eine hellgelbe Farbe und ist ein gelblich weisses Pulver. Am Licht färbt es sich dunkler, vor Licht geschützt bewahrt es seine Farbe. Es wird beim Reiben stark elektrisch. Das Colchicin besitzt den Charakter einer schwachen Base; seine einfachen Salze können zwar nicht aus ihren wässerigen Lösungen isolirt werden, dagegen ist die Existenz einer Doppelverbindung von Colchicinhydrochlorat und Goldchlorid mit Bestimmtheit nachgewiesen von der Formel

$$C^{22}H^{25}NO^6, HCl . AuCl^3.$$

Beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure scheidet das Colchicin eine Menge weisser Nädelchen von Colchiceïn aus.

In der überdestillirten Flüssigkeit konnte Verf. Methylalkohol nachweisen. Das Colchicin krystallisirt mit ½ Molekül Krystallwasser nach der Formel $2C^{21}H^{23}NO^6 + H^2O$. Unter Berücksichtigung des Auftretens von Methylalkohol ist folgende Bildungsweise anzunehmen:

$$C^{22}H^{25}NO^6 + H^2O = C^{21}H^{23}NO^6 + CH^3HO,$$

das Colchiceïn wäre demnach entmethylirtes Colchicin.

Auch das Colchiceïn verhält sich wie eine schwache Base und wurde die Doppelverbindung mit Goldchlorid $C^{21}H^{23}NO^6 . HCl . AuCl^3$ dargestellt.

Es zeigt jedoch gleichzeitig den Charakter einer schwachen Säure oder vielleicht richtiger eines einatomigen Phenols; es löst sich dementsprechend in Kalilauge und Ammoniak. (*Monatsh. für Chem. 7, 557.*)

Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspflege.

Fette Oele. — C. Schädler constatirt, dass, wenn die Methode der Prüfung des Olivenöles auf Sesamöl, welche auf der eintretenden Rothfärbung der Säure beim Schütteln von Sesamöl mit Salzsäure und Rohrzucker beruht, hier und da in Misscredit gekommen ist, der Grund in der falschen Beobachtung der Erscheinungen zu suchen sei. Die Farbenänderung wurde anstatt in der Säure im Oele gesucht.

Zur Richtigstellung der Schärfe der Reaction mögen folgende Angaben dienen: Wird je 1 ccm reines Sesamöl und reine Salzsäure von 1,125 spec. Gew. mit 1 g Rohrzucker kräftig durchschüttelt, so zeigt schon nach 15 Min. die Säure eine rosa Färbung, nach 25 Min. ist die Säure bereits violett und nimmt die Färbung bis zu 5 Stunden an Intensität zu, so dass die Säure eine violette Färbung hat, gleich einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform.

Sämmtliche andere Oele erzeugen Färbungen erst nach Verlauf von ca. $^3/_4$—1 Stunde, und ist die Beobachtungszeit mit 6 Stunden begrenzt, da nach 6 Stunden die Salzsäure auf den Zucker färbend einwirkt.

Durch dieses charakteristische Verhalten des Sesamöls gegen Salzsäure und Zucker lässt sich auch dieses Oel am leichtesten von allen Oelen nachweisen: selbst bis $^1/_4$ Proc. in Olivenölen, Mandelöl etc. Es erscheint nach 20—25 Min. die Säure rosa gefärbt und nimmt die Färbung ins Violette mit der Zeit zu; später treten Mischfarben ein. (*Durch Rep. f. analyt. Chemie 86, 579.*)

J. Herz berichtet über einige Erfahrungen bei der Prüfung fetter Oele und giebt in umstehender Tabelle eine Zusammenstellung der von ihm und Anderen ermittelten Werthe nach der Hübl'schen Jodadditionsmethode, für das spec. Gewicht der Fette und der Schmelzpunkte der Fettsäuren. Letztere wurden nach Bensemann (s. Arch. 86, 455) bestimmt. Zum Verständniss der in der Tabelle aufgeführten verschiedenen Schmelzpunkte sei bemerkt, dass in Gemengen, wie man sie aus den fetten Oelen erhält, häufig keine einheitlichen Schmelzpunkte erzielt werden, sondern es beginnt erst mehr oder minder reine Oelsäure in der aufgeblasenen Kugel herabzuschmelzen, dann erst bei höherer Temperatur (bei Mohnöl in 2 Parthieen) der Rückstand. — „Kronentafelöl", die von Fr. Kollmar in Besigheim raffinirten Speiseöle, sind Erdnussöl. „Nut-sweet-oil", ein in den Zeitungen als bestes Tafelöl gepriesenes Oel „von einer Nuss am Kongo stammend", ist ein Gemenge von Olivenöl und Erdnussöl. — Geringe Mengen Arachinsäure lassen sich noch sicher unter dem Mikroskop nachweisen, indem man die weingeistige Lösung der zur Schmelzpunktbestimmung dienenden Fettsäuren auf dem Objectglas während des Verdunstens beobachtet. Es schiessen einzelne kurze Nädelchen an, die sich dann zu zierlich verästelten Gebilden vereinigen und mit den bogig gerundeten, eisblumenartigen Formen der Stearinsäure, die im polarisirten Lichte dasselbe Farbenspiel zeigen, nicht verwechseln lassen. Natürlich ist es nothwendig, an Vergleichsobjekten sich das Bild erst eingeprägt zu haben. So sei man im Stande, noch kleine Mengen Erdnussöl in anderen Oelen zu erkennen. — Ein Rapsöl erwies sich als mit 65 Procent Mineralöl gefälscht. (*Rep. f. analyt. Chemie 86, 604—606.*) *C. D.*

Vom Auslande.

Sophora speciosa. — Bentham Maisch giebt auszugsweise zwei Arbeiten wieder, welche sich beide mit der chemisch-botanischen Untersuchung der zu den Papilionaceen gehörenden Sophora speciosa beschäftigen. Die eine dieser Arbeiten hat Moritz Kalteger, die andere William E. Neil zum Verfasser. Genannte Pflanze ist ein immergrüner, die rauhen

		Mandelöl		Olivenöl		Erdnussöl		Nut-sweet-oil		Sesamöl	Mohnöl	Rapsöl
		englisch	französisch	feinstes Tafelöl	aus der Apotheke	weiss	gelb	Nr. 0	Nr. 2			
Spec. Gew.	Schädler	0,9190	—	0,9177	—	—	0,9202	—	—	0,9235	0,9245	0,9157
	Herz	0,9193	0,9194	0,9161	0,9169	0,9203	0,9200	0,9175	0,9161	0,9204	0,9248	—
Jodzahl der Oele	v. Hübl	97,5—99	—	81,6—84,5	—	—	101—105	—	—	105—108	135—137	97—105
	Moore	98,1	—	83,0	—	—	87,4	—	—	102,7	134,0	103,6
	Dietrich	—	—	81,6—84,4	—	—	91,0	—	—	110,0	—	99,8—100,5
	Herz	97,5	—	84,0	80,2	98,9	97,5	86,3	91,3	105,9	138,0	—
Jodzahl d. Fettsäuren Morawski u. Demski		86,1	—	—	—	—	95,5—96,9	—	—	108,9—111,4	—	96,3—99,02
Schmelzpunkte der Fettsäuren.	v. Hübl	14°	—	26—26,5°	—	—	27—28,5°	—	—	24,5—26,5°	19—22°	18,5—21,5°
	Dietrich	—	—	26,5—28,5°	—	31,5°	32°	—	—	31,5°	—	b. 13° noch flüssig
	Bensemann	—	—	23—24°	—	—	31—32°	—	—	25—26°	—	18—19°
		—	—	26—27°	—	—	34—35°	—	—	29—30°	—	21—22°
	Herz	7—8°	7°	11—16°	31—33°	33—34°	32—34°	25—27°	29—31°	24—25°	26°	—
		17—18°	8°	31—33°	—	—	—	36—37°	36—37°	—	35—36°	—

Felsregionen Mexicos und Texas bewohnender Strauch von 6—8 Fuss Höhe, welcher nur selten baumartige Beschaffenheit annimmt, wie an den Gestaden der Matagorda-Bay, wo er bis 30 Fuss hoch wird. Der Stamm ist gekrümmt, zähe und mit einer graubraunen Rinde bekleidet, das harte schwere Holz, hie und da Lignum vitae genannt, von gelber Farbe. Die Blätter sind unpaarig gefiedert, die Blättchen, welche zu 3—5 Paaren das Blatt ausmachen, verkehrt eiförmig oder -lanzettlich, abgestumpft oder ausgerandet, ganz, netzaderig, dunkelgrün, auf der Oberseite glänzend, unterseits mattfarbig. Die blauen, wohlriechenden Blüthen erscheinen im Februar und März und stehen in Trauben. Die nicht von selbst aufspringende, mehr oder weniger perlschnurförmige, zumeist gebogene Frucht ist weichhaarig grau und enthält 1—8 Samen. Dieselben sind rundlich eiförmig, ca. 1½ Zoll lang und ¾ Zoll breit und besitzen eine dunkelrothe oder gelbliche, harte, etwas körnige Samenschale, welche sich durch eine Längsfurche von dem flachen Hilus abhebt. Im Inneren des Samens befindet sich eine feste dünne Eiweissschicht und ein Keimling mit zwei weissen concav-convexen Cotyledonen sowie einer rechtwinkelig gekrümmten Radicula. Das Gewicht des Samens beträgt durchschnittlich 1,2 g (Kern = 0,72 und Integumente = 0,48), derselbe ist geruchlos und von bohnenartigem, etwas bitterem Geschmack. Die in Mexico unter dem Namen „Giftbohnen" bekannten Samen werden nach Bellinger von den Indianern als Berauschungsmittel genommen, und soll der Genuss einer halben Bohne 2—3tägigen Schlaf, einer ganzen den Tod zur Folge haben. Kalteger sowie auch Neil fanden als wirksames Prinzip in den Samen der Sophora speciosa das schon von Dr. H. C. Wood isolirte Sophorin, welches hauptsächlich in den alkoholischen Auszügen der Testa sowie des Kernes, sowie auch spurenweise in dem Benzin-, Aether- und wässerigen Extract des Kernes enthalten ist. Das aus dem Kern abgeschiedene gelbe fette Oel zeigte ein spec. Gewicht von 0,889 und war unlöslich in Alkohol, löslich dagegen in Benzin, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. (*Amer. Journ. of Pharm. Vol. 58, Nr. 10.*) *G. G.*

C. Bücherschau.

Ausführliches Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie bearbeitet von Dr. Ernst Schmidt, o. Professor der pharmazeutischen Chemie und Director des pharmazeutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg. Mit zahlreichen Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. Erster Band. Anorganische Chemie. Zweite vermehrte Auflage. Braunschweig. Druck und Verlag von Fr. Vieweg & Sohn. 1887.

Bei der Besprechung der ersten Auflage dieses Werkes wurde eingehender der Anlage desselben gedacht, es sei jedoch trotzdem wenigstens cursorisch auch jetzt der Fall, um neu hinzugekommene Leser des Archivs um so besser auf dieses ganz vorzügliche Lehrbuch der Pharmazie aufmerksam machen zu können. Verfasser befolgt in seinem Werke das unseres Erachtens einzig richtige Prinzip, die pharmazeutisch wichtigen chemischen Präparate nicht etwa aus der grossen Anzahl der chemischen Verbindungen herauszugreifen und für sich ohne systematischen Zusammenhang zu behandeln, sondern vielmehr die pharmazeutische Chemie stets in enger Verbindung mit der allgemeinen Chemie und im Rahmen derselben vorzutragen. In der vorliegenden ersten Abtheilung ersten Bandes — Anorganische Chemie — bespricht er zunächt die allgemeinen chemischen und physikalischen Beziehungen der Körper, präcisirt die Begriffe Atom, Molekül, Basen, Säuren, Salze etc. etc. und behandelt dann eingehend sämmtliche Metalloïde.

Schon bei der Besprechung der allgemeinen physikalischen Beziehungen finden wir eine Reihe von Vermehrungen und Verbesserungen gegenüber der ersten Auflage, wie unter anderen bei einer Vergleichung der Kapitel über den Aggregatzustand der Körper, über Adhäsions- und Cohäsionserscheinungen u. s. w. sofort ins Auge springt. Dasselbe wiederholt sich bei der Behandlung der allgemeinen chemischen Beziehungen, wo nunmehr z. B. auch das periodische System der Elemente von D. Mendelejeff, um dessen Ausbildung sich bekanntlich Lothar Meyer ganz hervorragende Verdienste erworben hat, berücksichtigt und klargelegt worden ist.

Die Behandlung der einzelnen Elemente im speciellen Theile des Werkes ist derart gehalten, dass zunächst ein geschichtlicher Rückblick gegeben, dann Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und Erkennung besprochen werden. Den Schluss bilden die Prüfungsmethoden, die bei allen wichtigeren Elementen und Verbindungen auch quantitativ durchgeführt sind.

Die Darstellungsmethoden der chemisch-pharmazeutischen Präparate sind eingehend besprochen und zwar stets mit Rücksicht auf das Bedürfniss des praktischen Apothekers; die Fortschritte und Neuerungen, welche die Technik inzwischen gemacht hat, werden gebührend gewürdigt, desgleichen die Publikationen der Pharmakopöecommission. Auch dieser specielle Theil ist mehrfach umgearbeitet und vermehrt worden, als recht dankenswerthe Vermehrung präsentirt sich eine Tabelle, welche die Zusammensetzung der wichtigsten (52) natürlichen Mineralwässer angiebt. Möge Schmidt's Pharmacie den ihr gebührenden Platz in jeder Apotheke des Deutschen Reiches finden.

Geseke. Dr. *Jehn.*

Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacognosie, Pharmacie und Toxicologie, herausgegeben von Prof. Dr. Heinrich Beckurts, o. Lehrer der pharmac. u. analyt. Chemie an der Herzogl. techn. Hochschule in Braunschweig, 20. Jahrgang. 1885.

Schon zu wiederholten Malen ist an dieser Stelle über die Vortrefflichkeit des Beckurts'schen Jahresberichtes eingehend berichtet worden, so dass es fast wohl scheinen möchte, als wäre eine erneute Empfehlung dieser alljährlich wiederkehrenden, ungemein fleissigen und in sachkundiger Weise ausgeführten Arbeit überflüssig. Wenn Ref. trotzdem dem vor Kurzen erschienenen 20. Jahrgange obigen Jahresberichts in dieser Zeitschrift noch einige Worte widmet, so geschieht dies zunächst, um der Befriedigung einen bescheidenen Ausdruck zu verleihen, welche ihn bei der aufmerksamen Durchsicht auch des vorliegenden Bandes bezüglich der Sorgfalt und Sachkenntniss erfüllt hat, mit der das wissenschaftliche Material des umfangreichen Arbeitsgebietes der Pharmacognosie, Pharmacie und Toxicologie auch diesmal gesichtet und abgefasst ist, weiter aber ganz besonders, um die Herrn Fachgenossen, welche ihre Thätigkeit der Praxis widmen, durch wiederholten Hinweis auf den Beckurts'schen Jahresbericht nach Möglichkeit zu veranlassen, dieses wichtige Unternehmen, dessen Erhaltung in der gegenwärtigen Gestalt im Interesse der gesammten Pharmacie liegt, noch mehr zu unterstützen, als es bisher der Fall war.

Die Anordnung des umfangreichen und überaus vielseitigen Materials ist in dem vorliegenden neuen Bande nach denselben Gesichtspunkten ausgeführt, wie dies in den letzten Jahrgängen (1883 und 1884) der Fall war, es dürfte daher wohl genügen, in Bezug hierauf, sowie bezüglich des reichen Inhalts des neuen Jahrganges auf die früheren Berichte in dieser Zeitschrift zu verweisen (vgl. Archiv B. 223, S. 556 u. B. 224, S. 605).

Marburg. *E. Schmidt.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

An die Vereinsmitglieder

versendet

die **Archiv-Verwaltung** (Med.-Assessor Th. Pusch in Dessau)

für den Selbstkostenpreis von 3 Mark

(und 5 Pf. Bestellgeld bei Posteinzahlung)

Das Gesammtverzeichniss

des Inhalts der Archivjahrgänge 1858—1873

des

Archiv der Pharmacie,

25 Bog. 8° in ff. Calico-Einband.

Die „Pharm. Centralhalle“ sagt am Schluss der Besprechung dieses Gesammt-Registers: „Eine Durchsicht des Registers ist, eben wegen seiner Uebersichtlichkeit, recht lehrreich, was lässt sich nicht Alles aus diesen trockenen Angaben herauslesen. Welche Themata sind es, die vor 15 bis 25 Jahren mit Vorliebe besprochen wurden und welche heute, von den neuen Verbindungen ganz abgesehen. Nahrungsmittel-Analyse und -Verfälschung sind mit je einem Artikel in diesem Register citirt, welchen Umfang werden sie in dem nächsten Register einnehmen. Auch Bakterien kommen nur einmal vor. Dagegen begegnet man auch vielen jetzt halb verklungenen Namen. Am meisten Studien über einst und jetzt kann man natürlich unter Personalien machen.

Hr. Dr. Vulpius schreibt in Hft. 20 d. Arch.: „Wer häufiger in die Lage kommt, über einen bestimmten Gegenstand oder über die Arbeiten eines bestimmten Autors durch Nachschlagen in unserem Archiv sich orientiren zu wollen, der weiss, was es heisst, eines Generalregisters über den Inhalt der letzten 28 Jahrgänge entbehren zu müssen. Ja man kann sagen, der Werth des Besitzes der Archivsammlung wird durch die Existenz guter Generalregister geradezu verdoppelt; denn wie Wenige haben Zeit und Lust, sich im einzelnen Falle durch die Inhaltsverzeichnisse einiger Dutzende von Bänden hindurchzuarbeiten.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. März.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 5. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 5.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

C. Bücherschau.

Ausgegeben den 15. März.

Anzeigen.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 5. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.

Nachweis einer Phosphor-Vergiftung in einer Leiche drei Monate nach dem Tode.

Von Theodor Poleck.

In der pharmaceutischen Section der Naturforscher-Versammlung in Magdeburg hatte ich Gelegenheit, einen Fall einer Phosphorvergiftung mitzutheilen, welcher an sich nicht uninteressant, doch gegenwärtig vielleicht ein noch grösseres Interesse beansprucht, weil die Frage, wie kann Arsen in den menschlichen Organismus gelangen, und ist ferner sein Nachweis in einer Leiche auch immer ein sicheres Kriterium für eine Arsen-Vergiftung? grade jetzt vielseitig discutirt wird. Der vor einigen Jahren verstorbene Professor Dr. Hermann Friedberg hat mit meiner Zustimmung diesen Fall in seiner Schrift „Gerichtsärztliche Praxis", Wien u. Leipzig, bei Urban u. Schwarzenberg, mitgetheilt, ich selbst habe ihn aber in einem Fachjournal noch nicht veröffentlicht.

Der Verlauf des Falls, welcher mit der Verurtheilung der Angeklagten endete, war nachstehender.

Die Ehefrau des A. in B., welche seit einigen Jahren, getrennt von ihrem Mann, als Wirthschafterin und Concubine des Bauerngutsbesitzers C. in B. lebte, musste auf Anordnung des Amtsvorstehers zu ihrem Mann zurückkehren. Dieser war, wahrscheinlich in Folge des Mangels einer Häuslichkeit, immer mehr heruntergekommen und körperlich schliesslich so reducirt, dass er zuletzt seinen Unterhalt nicht mehr erwerben konnte und theils von seinem Bruder unterstützt wurde, theils der Armenpflege anheimfiel. Da die Frau auf das Lebhafteste sich gegen das Zusammenleben mit ihrem Mann

sträubte, so wurde sie im Executionswege nach dessen Wohnung gebracht. Schon vorher hatte sie, wie dies von Zeugen bestätigt wurde, geäussert, dass, wenn sie wieder mit ihrem Manne zusammenleben müsste, sie ihn oder sich selbst vergiften würde. Das Verhältniss der beiden Eheleute war daher das denkbar schlechteste.

Am fünften Tage ihres erzwungenen Zusammenlebens, am 10. Februar 1878, nahm A. bei sehr gutem Appetit eine reichliche, von seiner Frau zubereitete und aus Fleisch, Klössen und einer Mehlsauce bestehende Mahlzeit zu sich. Frau A. hatte diese Mahlzeit ausnahmsweise in ihrer Stube zubereitet, wogegen sie sonst ihre Speisen, da sie in ihrer Stube kein Feuer hatte, in der Wohnung ihrer Nachbarin kochte. Dies geschah in diesem Falle, während letztere in der Kirche war. Frau A. brachte ihrem, in der Stube der E. verweilendem Mann diese Mahlzeit, nahm aber nicht an derselben Theil, während sie bis dahin jeden Mittag gemeinschaftlich mit ihrem Ehemann das Mittagbrot in der Stube ihrer Nachbarin eingenommen hatte.

Gegen Abend wurde A., welcher nie an Krämpfen gelitten hatte, plötzlich von einem heftigen Krampfanfall ergriffen, wobei sein Bewusstsein fast ganz geschwunden war. Nach einer Stunde erholte er sich wieder. An den nächstfolgenden Tagen war A., wie die Zeugen aussagen, schwer krank. Die Krämpfe sollen sich wiederholt haben, es trat heftiger Durchfall ein, Urin und Stuhlentleerung gingen unwillkürlich ab, doch wurde ein Arzt nicht zugezogen. A. starb am vierten Tage. Das vorstehend skizzirte Krankheitsbild wurde nur durch die Aussagen der Zeugen, welche sich zum Theil widersprachen, gewonnen.

Bald nach dem Tode des A. wurde in dem Dorfe allgemein der Verdacht laut, dass Frau A. ihren Mann ums Leben gebracht habe. Da jedoch der praktische Arzt, von welchem der Amtsvorsteher die Leiche besichtigen liess, attestirte, dass A. am Gehirnschlag gestorben sei, erfolgte die Beerdigung am 17. Februar.

In Folge der Fortdauer jener Gerüchte fand am 16. Mai desselben Jahres in Gegenwart einer Gerichts-Commission die Ausgrabung der Leiche statt. Die Obduction wurde sofort von dem Kgl. Kreisphysikus Professor Dr. Friedberg ausgeführt.

Auf Grund des Leichenbefundes gaben die Obducenten statt eines vorläufigen Gutachtens folgende Erklärung zu gerichtlichem Protokolle: „Wir werden uns über die Todesursache erst dann gut-

achtlich äussern können, wenn dass Ergebniss der von uns für nothwendig erachteten chemischen Untersuchung der Leichentheile, sowie die vor dem Tode stattgehabten Vorgänge, insbesondere auch der Krankheitsverlauf uns bekannt sein werden."

In Folge dessen wurde ich mit der Untersuchung der betreffenden Leichentheile beauftragt. Zur vollständigen Klarlegung der Sachlage lasse ich den darüber erstatteten Bericht nachstehend wörtlich folgen, um später noch einige Bemerkungen daran zu knüpfen.

Bericht des Professsor Dr. Poleck in der A.'schen Sectionssache bezüglich einer chemischen Untersuchung von Rattengift, Fliegenspänen und Leichenresten des Maurers A. aus B., in welchen letzteren phosphorige Säure, Arsen und Antimon gefunden wurden.

Durch Verfügung des Königlichen Kreisgerichtes zu Breslau vom 17. Mai d. J. als Sachverständiger vorgeladen, wurde ich in dem Termine vom 18. Mai d. J. durch den Untersuchungsrichter mit dem Gegenstande meiner Vernehmung bekannt gemacht.

Der am 15. Februar d. J. nach kurzer Krankheit verstorbene Maurer A. in B., Kreis Breslau, wurde wegen dringenden Verdachtes, er habe durch Gift seinen Tod gefunden, am 16. Mai d. J. exhumirt. Die gerichtliche Section wurde sofort gemacht, und in Folge dabei erhaltener Resultate beantragten die Gerichtsärzte die chemische Untersuchung der Leiche. Die gerichtliche Voruntersuchung hatte ihrerseits den Verdacht, dass hier möglicherweise eine Vergiftung durch Mäusegift oder Fliegenspäne vorliege, in hohem Grade wahrscheinlich gemacht. Es waren daher eine Schachtel mit Mäusegift, welche sich in der Behausung des C. vorfand, und eine Papierdüte mit Fliegenspänen mit Beschlag belegt worden.

Im Termine selbst (18. Mai 1878) wurden mir durch den Untersuchungsrichter nachstehende, in einer Kiste verpackte Gegenstände eingehändigt:

1. Ein kleines, in Leinwand gehülltes Packet mit der Aufschrift: Mäusegift.

2. Eine Papierdüte mit der Aufschrift: Fliegenspäne.

3. Eine Steinkruke mit der Aufschrift: Speiseröhre, Magen und Dünndarm mit Inhalt.

4. Eine Steinkruke mit der Aufschrift: Theile von Milz, Niere Leber, Herz, Lunge, Gehirn, Gallenblase.

5. Eine Steinkruke mit der Aufschrift: Erde von dem Leichentuche (Laken) der Leiche und Hobelspäne, auf welchen die Leiche im Sarge lag.

Sämmtliche fünf Gegenstände waren mit dem Königlichen Preussischen Kreisgerichts-Commissions-Siegel versiegelt. Die Siegel waren sämmtlich unverletzt.

Der Untersuchungsrichter ertheilte mir den mündlichen Auftrag, sämmtliche Untersuchungsobjecte, jedes für sich, einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen und eventuell vorhandene Gifte ihrer Qualität und Quantität nach zu bestimmen.

Sämmtliche Untersuchungsobjecte wurden wieder in die Kiste verpackt, und diese unter meiner Aufsicht nach dem pharmaceutischen Institut der Universität und dort in ein Local gebracht, welches nur mir allein zugänglich und nur in meiner Gegenwart von anderen Personen betreten werden durfte, so dass die in Rede stehenden Objecte sich während der ganzen Zeit der Untersuchung entweder unter Verschluss oder unter meiner Aufsicht befanden.

Die chemische Untersuchung wurde am nächsten Tage begonnen, vorher aber die Reinheit der dabei in Frage kommenden Chemikalien und Reagentien einer nochmaligen und in jedem einzelnen Stadium der Untersuchung wiederholten Prüfung unterworfen und constatirt.

Die vorläufigen Prüfungen auf verdächtige Substanzen, Phosphor etc. wurden bei allen Untersuchungsobjecten gleichzeitig eingeleitet. Es dürfte sich aber empfehlen, den Gang der chemischen Untersuchung jedes einzelnen Objectes und die dabei erhaltenen Resultate in der Reihenfolge zu behandeln, wie sie sich hier naturgemäss von selbst ergiebt.

I. Untersuchung des Mäusegiftes.

In dem mit Nr. 1 und mit der Aufschrift „Mäusegift“ bezeichneten Packet wurde nach Beseitigung des Siegels eine kleine längliche, mit marmorirtem Papier und der gedruckten Firma „Julius Hoferdt & Comp. Breslau“ versehene Schachtel vorgefunden, in welcher sich gelblichweisse und mit Pulver von gleicher Farbe bestaubte, bis 1 cm lange Bacillen, Stäbchen, befanden, wie sie gewöhnlich zur Vertilgung der Mäuse angefertigt werden.

Die vorhandenen Bacillen wogen 5,180 g und besassen einen schwachen, an Phosphorteig erinnernden Geruch. 2,710 g wurden

in einem Becherglase mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und mit einer Glasplatte bedeckt, an welcher je ein mit Blei- und mit Silberlösung benetztes Papier befestigt war. Nach kurzer Zeit war das letztere tief geschwärzt, das erstere weiss geblieben. Es war daher freier Phosphor mit hoher Wahrscheinlichkeit zu erwarten. Die mit Wasser verdünnte und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Masse wurde in einem Destillirapparat mit langem horizontalem Glasrohr und gläsernem Kühler in dunklem Raume der Destillation unterworfen.

Es wurde sofort das charakteristische Leuchten des Phosphors und, als die Destillation im Kohlensäurestrome fortgesetzt wurde, im Destillat Phosphorkügelchen beobachtet.

Derselbe Versuch wurde gleichzeitig zu einer quantitativen Bestimmung des noch vorhandenen unverbundenen Phosphors benutzt. Zu diesem Zwecke wurde eine doppelt tubulirte Vorlage mit dem Kühlrohr einerseits und mit einem mit Silberlösung gefüllten Kugelapparat andererseits verbunden und die Destillation unter Erneuerung des Wassers im Destillirkolben mehrere Stunden lang im Kohlensäurestrom fortgesetzt. Um auch die bereits zu phosphoriger Säure oxydirte Phosphormenge zu bestimmen, wurde dann metallisches, vollständig phosphorfreies Zink und eine hinreichende Menge verdünnter Schwefelsäure dem Destillationsrückstand zugefügt und die sich entwickelnden Gase gegen 6 bis 8 Stunden lang durch Silberlösung geleitet. Die letztere sowohl, wie die Destillate der vorhergehenden Operation wurden vereinigt, mit Königswasser eingedampft, filtrirt und im Filtrat die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt.

2,710 g dieser Phosphorbacillen gaben 0,029 g Magnesium-Pyrophosphat, worin 0,0081 g Phosphor enthalten sind. Dieser Phosphor war als solcher im freien Zustande Bestandtheil der Bacillen. Die Gesammtmenge von 5,18 g enthielt daher 0,0154 g oder 0,29 Procent Phosphor, ein Gehalt, welcher ungefähr den käuflichen Präparaten der Art entspricht.

Da der Phosphor des Handels mit wenigen Ausnahmen Arsen enthält, und der Nachweis des Arsens in den Bacillen gerade für den vorliegenden Fall wichtig erschien, so wurde die Untersuchung auf diesen Körper gerichtet.

1,24 g der Bacillen wurden mit Natrium-Nitrat und Carbonat innig gemischt, und das Gemisch in schmelzendes Natrium-Nitrat

eingetragen. Nach vollständiger Oxydation der organischen Substanz wurde die erkaltete Schmelze mit kaltem Wasser aufgenommen, filtrirt, das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft und dies bis zur Verjagung aller Salpetersäure wiederholt. Die rückständige Salzmasse wurde zu 50 ccm gelöst und die Lösung im Marsh'schen Apparat auf Arsen geprüft. Das dabei verwandte Zink und die Schwefelsäure waren vollständig frei von Arsen.

Es wurden zwei Arsenspiegel erhalten von einer Stärke, welche ungefähr 0,05 Milligramm arseniger Säure entspricht, von denen der eine bezeichnet „Arsenspiegel aus den Phosphorpillen Nr. 1.“ diesem Bericht beigefügt ist.

Durch den anderen wurde die Identität des Arsens festgestellt. Er wurde in zwei Theile getheilt: 1) Die eine Hälfte, in einer sehr kleinen Flamme erhitzt, verflüchtigte sich vollständig und gab dabei den charakteristischen Geruch des verbrennenden Arsens. 2) Die andere Hälfte löste sich sofort in unterchlorigsaurem Natrium.

Als später in den Leichentheilen Antimon gefunden worden war, war es von grosser Wichtigkeit, festzustellen, ob die Phosphor-Bacillen auch Antimon enthielten. Es konnte von dem Rest der Bacillen nur 1 g zu dieser Untersuchung verwandt werden.

Die Bacillen wurden wie vorstehend beim Nachweis des Arsens behandelt, die im Wasser gelöste Schmelze wurde filtrirt und der geringe unlösliche Rückstand, welcher das Antimon als Natrium-Antimoniat enthalten musste, zur Hälfte in einen Platintiegel gespült, und Salzsäure und ein Stückchen Zink zugesetzt. Es entstand sofort der charakteristische schwarze Beschlag von reducirtem Antimon, welcher fest am Platin haftete.

Die andere Hälfte wurde mit dem Filter getrocknet, verbrannt und mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr reducirt. Beim Schlemmen der zerriebenen Schmelze wurden die charakteristischen Metallflitterchen des Antimons erhalten, welche selbst in heisser Salzsäure sich nicht lösten.

Das Zusammentreffen dieser charakteristischen Reactionen und der Weg, auf welchem sie erhalten wurden, lässt keinen Zweifel an dem Vorhandensein des Antimons in den Phosphor-Bacillen.

Ein Versuch, diese Metallflitterchen zu sammeln und dem Bericht beizulegen, scheiterte an ihrer geringen Menge. Dagegen folgt

der Rest der Phosphor-Bacillen und die Schachtel, in welcher sie verpackt waren, zurück.

II. Untersuchung der Fliegenspäne.

Die Untersuchung des als Fliegenspäne bezeichneten Objectes mit dem blossen Auge und in einzelnen mikroskopischen Quer- und Längsschnitten, sowie der bittere Geschmack des Decocts und dessen Fällung durch Eisenchlorid, ergab als Resultat, dass hier geraspeltes jamaicenser Quassienholz, sogenanntes Jamaica-Bitterholz vorlag.

Dieses Holz enthält einen intensiv bitter schmeckenden Stoff, welcher jedoch nicht giftig ist. Seine Abkochung wird allgemein als ein Mittel zur Tödtung der Fliegen angewandt. Ein directer Versuch ergab, dass es frei von arseniger Säure war, wie dies auch vorausgesetzt werden durfte. Eine weitere Prüfung desselben auf fremdartige Bestandtheile erübrigt umsomehr, als das in Frage stehende Holz erst auf Anordnung des Untersuchungsrichters vom Krämer in B. geholt worden war, um durch den einen Zeugen constatiren zu lassen, dass Fliegenspäne von ganz derselben Beschaffenheit in der Haushaltung, welcher die Angeklagte vorstand, in Gebrauch gewesen seien.

III. Untersuchung der Speiseröhre, des Magens und Dünndarmes mit Inhalt.

Die wie vorstehend bezeichnete Krause wog 880 g, ihr Inhalt 372 g.

Die Krause wurde vor ihrer Entleerung mit einer Glasplatte bedeckt, auf welcher je ein mit Silberlösung, Bleilösung und ein mit Guajak-Tinctur getränktes Papier aufgeklebt war. Ueber Nacht wurde das Silber- und Bleipapier geschwärzt, das Guajak-Papier blieb unverändert. Wie nicht anders zu erwarten, wurde durch letzteres die Abwesenheit der Blausäure constatirt.

Der Inhalt der Krause wurde dann in eine Schale von echtem Porzellan entleert. Die Untersuchung desselben mit dem unbewaffneten Auge ergab nichts auffallendes. Die einzelnen Organe, respective der Magen, waren aufgeschnitten, ihr Inhalt war zum Theil flüssig. Hier und da eingestreute grauweisse Körnchen lassen sich mit dem Glasstabe leicht zerdrücken. Es liessen sich weder in dem Inhalt des Magens noch in den Falten seiner Schleimhaut verdäch-

tige feste Körnchen oder Reste von Streichhölzchen entdecken, ebensowenig waren Pflanzenreste, Früchte oder Samen vorhanden, durch welche ein Schluss auf vorhandene Pflanzengifte gestattet gewesen wäre.

Der Inhalt des Topfes befand sich in voller Fäulniss, er reagirte aber nur schwach alkalisch.

a. Untersuchung dieser Leichentheile auf Phosphor.

80 g des durch Zerschneiden der Organe gemischten Inhaltes wurde in einem Glaskolben mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert — es waren dazu nur wenige Tropfen nothwendig — und in dem, in Abschnitt I. beschriebenen gläsernen Apparat der Destillation in einem völlig dunklen Raume unterworfen. Es konnte während der Destillation ein Leuchten der Dämpfe nicht beobachtet werden. Die Destillation wurde noch kurze Zeit im Kohlensäurestrom fortgesetzt, während die Vorlage mit dem in I. erwähnten, mit Silberlösung gefüllten Kugel-Apparat verbunden wurde. Nach Beendigung der Destillation wurde ein Theil des Destillats im Dusart'schen Apparat durch die Flammen-Reaction auf Phosphor geprüft. Es konnte eine smaragdgrüne Färbung der Wasserstoffflamme nicht beobachtet werden. Ebensowenig gab das im Vorversuche benutzte und geschwärzte Silberpapier in demselben Apparat diese charakteristische Flammenreaction. Der andere Theil des Destillats wurde mit der Silberlösung, und deren unbedeutendem schwarzen Niederschlag mit Königswasser zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, vom Chlorsilber abfiltrirt, und das Filtrat mit molybdänsaurem Ammon auf Phosphorsäure geprüft. Es entstand nicht die geringste Spur eines gelben Niederschlages.

Es konnte daher in diesen Leichentheilen unverbundener Phosphor nicht nachgewiesen werden.

Es war jedoch möglich, dass in die Leiche gelangter Phosphor sich noch nicht vollständig zu Phosphorsäure oxydirt hatte, sondern zum Theil noch als phosphorige Säure vorhanden sein konnte.

Um dies letztere festzustellen, wurde der Destillations-Rückstand colirt, noch 12 g des flüssigen Antheils des Untersuchungs-Objectes zugefügt, und die mit Wasser verdünnte Masse in einem grösseren Kolben mit völlig phosphorfreiem Zink, einigen Stücken Platinblech und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht. Der

Kolben war mit einem Trichterrohr und einem zweimal gebogenen Glasrohr versehen, dessen längeres Ende in einen mit Silberlösung gefüllten Kugel-Apparat eintauchte. Es wurde nun durch mehrere Tage bei einer Temperatur von 80 bis 90° eine langsame Wasserstoffgas-Entwickelung eingeleitet. Während derselben schwärzte sich das Ende des Glasrohres und die Silberlösung selbst setzte allmählich einen schwarzen Niederschlag ab. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und mit dem Ende des geschwärzten Glasrohres in den Dusart'schen Apparat gebracht. Die zum Versuch verwandten Chemikalien Zink und Schwefelsäure waren vorher in demselben Apparat auf das Sorgfältigste auf ihre Reinheit geprüft worden. Die Wasserstoffflamme zeigte auch nicht die geringste Spur einer Grünfärbung.

Als jedoch der Silberniederschlag sich in dem Dusart'schen Apparat befand, konnte nach kurzer Zeit deutlich das wiederholte Auftreten der charakteristischen Grünfärbung der Flamme beobachtet werden.

Ein Theil des auf diesem Wege aus dem Magen und Dünndarm erhaltenen Phosphorsilbers liegt in einem Glasröhrchen mit der Aufschrift „Phosphorsilber aus dem Inhalt des Magens, Darms“ diesem Berichte bei.

Der Wasserstoff-Entwickelungs-Apparat mit den Leichenresten und seiner Vorlage war bei Seite gestellt worden. Nach einiger Zeit, ungefähr nach 8 Tagen, hatte sich in dem mit Silberlösung benetzten Glasrohr ein neuer schwarzer Belag gebildet. Auch dieser gab in dem Dusart'schen Apparat eine, wenn auch intermittirend auftretende, doch unverkennbare Grünfärbung der Flamme.

Die Menge des vorhandenen Phosphorwasserstoffes war jedoch so gering, dass weder durch Aspiration der Verbrennungs-Producte durch Wasser, noch in der von dem schwarzen Silber-Niederschlag abfiltrirten Lösung durch molybdänsaures Ammonium Phosphorsäure mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Dieser Nachweis der Phosphorsäure in den Verbrennungsproducten durfte bei der grossen Schärfe der Dusart'schen Reaction und ihrem hier nur schwachen, aber dennoch unzweifelhaften Auftreten kaum erwartet werden.

Durch diese Reactionen war der Nachweis der phosphorigen Säure in dem Magen- und Darminhalt der Leiche geliefert. Es wird Sache des Gutachtens sein, die Bedeutung dieser Thatsache klar zu legen.

b. Untersuchung derselben Leichentheile auf Pflanzengifte.

108 g der gemischten Leichenreste wurden mit verdünnter Schwefelsäure deutlich sauer gemacht, im Wasserbade längere Zeit digerirt und endlich zur Syrups-Consistenz eingedampft. Dieser Rückstand wurde mit 95 procent. Alkohol in ausreichender Menge versetzt, die Mischung zur Abscheidung von Fett durch Eis abgekühlt, dann filtrirt und der ungelöste Rückstand mit 80 procent. Weingeist nachgewaschen. Der Alkohol des Filtrats wurde abdestillirt, der wässerige Rückstand filtrirt und das saure Filtrat nach der Methode von Dragendorff in einer Schüttelflasche nacheinander mit Petroleumäther, Benzol, Chloroform und Amyl-Alkohol ausgeschüttelt. Es konnten in diesen verschiedenen Ausschüttlungen wohl Fäulnissproducte, aber keine verdächtigen Körper nachgewiesen werden.

Die saure wässerige Lösung wurde nun mit Ammoniak übersättigt und wieder mit Petroleumäther, Benzol, Chloroform und Amyl-Alkohol ausgeschüttelt. In diesen Ausschüttlungen konnten zwar alkaloïdartige Substanzen, welche der Fäulniss ihre Entstehung verdanken, nachgewiesen werden, aber weder Strychnin noch Morphin, nach welchen mit besonderer Aufmerksamkeit gesucht wurde. Da Brechnüsse, Semina Strychni, in fein geraspeltem Zustande, ihr Extract und das giftige Alkaloïd desselben, das Strychnin, zur Vertilgung der Mäuse Anwendung finden, so war bei dieser Untersuchung darauf Rücksicht zu nehmen.

Es konnte Strychnin in den Leichentheilen nicht nachgewiesen werden.

c. Untersuchung derselben Leichentheile auf Arsen und Metalle.

79 g Leichenreste, sowie die Rückstände von der Untersuchung auf Pflanzengifte und die Rückstände von der Destillation der Leichentheile mit Wasser mit Ausschluss derjenigen, bei welchen Zink zur Anwendung gekommen war, wurden mit conc. Salzsäure und ca. 1 g Kaliumchlorat gemischt und im Wasserbade unter wiederholtem Zusatz von kleinen Mengen Kaliumchlorat so lange erhitzt, bis Alles zu einer gleichmässigen, wenig gefärbten Masse geworden und der Geruch nach freiem Chlor nicht mehr wahrzunehmen war. Die Masse wurde dann mit Wasser verdünnt, filtrirt und bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen. Es wurde auf diese Weise ein Rückstand *A* und ein Filtrat *B* erhalten.

A. Der Rückstand wurde getrocknet, mit Salpeter und Soda gemischt und in schmelzenden Salpeter eingetragen. Die verpuffte Masse wurde mit Wasser aufgenommen und der geringe Rückstand abfiltrirt.

In diesem unlöslichen Rückstande war weder Blei noch Baryt nachzuweisen.

B. In das saure Filtrat wurde nun ein durch chemisch reine Schwefelsäure aus Schwefeleisen entwickelter und durch Wasser gewaschener langsamer Strom von Schwefelwasserstoff bei 80° und während 12 Stunden eingeleitet. Der entstandene Niederschlag *C* wurde abfiltrirt und das Filtrat noch einmal durch 12 Stunden mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der dabei auf's Neue entstandene Niederschlag wurde mit dem früheren *C* vereinigt und das Filtrat *D* einstweilen bei Seite gestellt.

C. Die Niederschläge *C* wurden noch feucht mit Schwefelammonium digerirt, dann filtrirt, der Rückstand *a* gut ausgewaschen und das Filtrat *b* bei Seite gestellt.

a. Der Rückstand *a* wurde in Salzsäure unter Zusatz einiger Körnchen Kaliumchlorat gelöst. In dem farblosen Filtrat konnte durch Schwefelwasserstoff, Ammon-Carbonat und gelbes Blutlaugensalz kein Metall nachgewiesen werden.

b. Das Filtrat *b*, die Lösung etwa vorhandener Schwefelmetalle in Schwefelammonium wurde zur Trockne verdampft, der Abdampfrückstand wiederholt mit rauchender Salpetersäure behandelt und dann mit Natrium-Carbonat und Nitrat gemischt und in schmelzendes Natrium-Nitrat eingetragen. Die fast weisse Schmelze wurde nach dem Erstarren mit Wasser behandelt und die Lösung von dem geringen unlöslichen Rückstande *c* abfiltrirt und das Filtrat *d* vorläufig bei Seite gestellt.

c. Der im Wasser unlösliche Rückstand wurde zum Theil in eine kleine Platinschale gespült, einige Tropfen Salzsäure und ein Stück reines Zink beigefügt. Es bildete sich sofort der charakteristisch schwarze, fest am Platin haftende, in Salzsäure unlösliche Niederschlag von metallischem Antimon, welches von Salpetersäure sofort oxydirt wurde.

Der Rest des unlöslichen Rückstandes wurde getrocknet, mit dem Filter verascht und die Asche mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohre reducirt.

Es wurden eine geringe Menge spröder Metallkörner erhalten, welche in heisser Salzsäure unlöslich waren, dagegen von Salpetersäure rasch zu einem weissen Pulver oxydirt wurden.

Es war daher Antimon in den Leichenresten im Magen- und Dünndarm-Inhalt nachgewiesen.

d. Das Filtrat *d* wurde zur Zerstörung der salpetrig- und salpetersauren Salze wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure abgedampft, bis das Erscheinen der schweren Schwefelsäure-Dämpfe die vollständige Beseitigung der Salpetersäure anzeigte. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung zu 100 ccm verdünnt und im Marsh'schen Apparat auf Arsen geprüft. Das bei diesen Versuchen verwandte Zink und die Schwefelsäure waren mit peinlicher Sorgfalt auf Arsen geprüft worden. Das durch sie erzeugte Wasserstoffgas war länger als eine halbe Stunde durch ein glühendes Glasrohr hindurch gegangen, ohne den geringsten Anflug in dem kälteren Theile des Rohres zu erzeugen.

Als jedoch die zu prüfende Flüssigkeit in kleinen Portionen zugesetzt wurde, entstand nach kurzer Zeit, wenn auch langsam, ein deutlicher braunschwarzer, im durchscheinenden Licht brauner, metallisch glänzender Spiegel, welcher nach der Art seines Entstehens nur Arsen sein konnte. Es konnten nur zwei Spiegel aus dem gesammten Filtrat *d* erhalten werden, wodurch selbstverständlich auf die directe Gewichtsbestimmung des vorhandenen Arsens verzichtet werden musste. Der eine Spiegel mit der Bezeichnung „Arsenspiegel aus dem Magen und Darm des Maurers A. aus B." liegt diesem Berichte bei. Der andere wurde zur Feststellung der Identität des Arsens benutzt. Das Glasrohr wurde in der Mitte des Spiegels zerbrochen.

Die eine Hälfte in eine kleine Flamme gebracht, verflüchtigte sich, färbte die Flamme bläulich und gab dabei den charakteristischen Geruch des verbrennenden Arsens.

In der anderen Hälfte des Glasrohres wurde der metallische Anflug durch unterchlorigsaures Natrium sofort gelöst.

Die Stärke des Arsenspiegels entspricht einem solchen, wie man ihn aus ca. 0,05 Milligramm arseniger Säure erhält. Da zwei derartige Spiegel erhalten wurden, so würde, nach diesen beurtheilt, im Gesammtinhalte des Topfes Nr. 3 ca. 0,4 Milligramm Arsen als arsenige Säure vorhanden gewesen sein.

Ein Theil des Gases aus dem Marsh'schen Apparat war durch Silberlösung geleitet worden und hatte hier eine Ausscheidung von Silber zur Folge. In der abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Ammoniak eine schwache, aber deutliche Reaction auf arsenige Säure durch Fällung von arsenigsaurem Silber erhalten.

Es war daher in den Leichenresten des Magens und Dünndarmes Arsen nachgewiesen.

Die Menge des erhaltenen Arsens war so gering, dass von dem Versuch, die Natur der Arsenverbindung in einem anderen Theile des Untersuchungs-Objectes durch Dialyse festzustellen, als aussichtslos abgesehen wurde.

D. Das von den aus saurer Lösung gefällten Schwefelmetallen erhaltene Filtrat wurde mit Ammoniak übersättigt und mit Schwefelammon gefällt.

Der reichlich entstandene Niederschlag bestand aus Kalk-Phosphat mit Schwefeleisen. Zink war darin nicht nachzuweisen und ebensowenig Chrom, als ein Theil des Niederschlages mit Salpeter verpufft und auf Chromsäure untersucht wurde.

E. In dem Filtrat von den im D. erhaltenen Schwefelmetallen etc. konnte Baryt nicht nachgewiesen werden.

IV. Chemische Untersuchung der Stücke von Milz, Niere, Leber, Herz, Lunge, Gehirn, Gallenblase.

Die wie vorstehend bezeichnete Krause wog 1090 g, ihr Inhalt 683 g.

Die Untersuchung wurde in derselben Weise, wie in Nr. III. beschrieben, geführt.

Die sich aus dem Inhalt der Krause entwickelnden Gase schwärzten Blei und Silberpapier und liessen Guajakpapier unverändert. Das geschwärzte Silberpapier gab im Dusart'schen Apparat keine Grünfärbung der Wasserstoffgasflamme. Der Inhalt der Krause reagirte schwach sauer.

Es wurden zunächst 116 g der Destillation für sich und dann im Kohlensäurestrom unterworfen. Während der Destillation wurde ein Leuchten der Dämpfe nicht wahrgenommen, und ebensowenig gab das Destillat im Dusart'schen Apparat die grüne Flamme,

noch konnte in ihm nach der Oxydation mit Königswasser Phosphorsäure nachgewiesen werden.

Der Destillationsrückstand wurde colirt, 16 g der im Topfe vorhandenen Flüssigkeit zugefügt und die Masse mit Zink und Schwefelsäure wie in Nr. III. behandelt.

Die vorgeschlagene Silberlösung schwärzte sich und der abfiltrirte Niederschlag gab im Dusart'schen Apparat eine deutliche Grünfärbung der Flamme, welche wiederholt beobachtet werden konnte. Die Menge der phosphorigen Säure war jedoch so gering, dass dieselbe als Phosphorsäure nicht nachgewiesen werden konnte.

Ein Rest des zu den Reactionen benutzten Phosphorsilbers liegt in dem mit „Phosphorsilber aus Herz, Nieren, Leber, Gehirn" bezeichneten Glasröhrchen diesem Berichte bei.

Es war daher auch in diesen Leichentheilen phosphorige Säure nachgewiesen worden.

b. Untersuchung auf Pflanzengifte.

Es wurden 116 g nach derselben Methode wie in III b. und zwar mit demselben Resultate untersucht, speciell konnte weder Strychnin noch Morphin nachgewiesen werden.

c. Untersuchung auf metallische Gifte.

Zu dieser Untersuchung wurden 48 g und die Rückstände von der Destillation der Leichentheile im Kohlensäurestrom und der Untersuchung auf Pflanzengifte verwandt und die Untersuchung genau nach der unter III c. beschriebenen Methode und mit demselben Resultate ausgeführt.

Es wurde auch hier Antimon und Arsen nachgewiesen.

Von dem ersteren liegt ein Theil in einem Gläschen bezeichnet: „Antimon aus Milz, Niere, Leber, Herz etc.", und von dem letzteren ein Spiegel mit derselben Bezeichnung diesem Berichte bei.

Seine Stärke entspricht kaum jener, welche man von 0,05 Milligramm arseniger Säure enthält. Diese Menge, auf die Gesammtmenge des vorhandenen Untersuchungsobjectes berechnet, würde in dieser ungefähr 0,8 Milligramm arsenige Säure, und zwar hier von den Organen resorbirt, voraussetzen lassen.

Der zweite Arsenspiegel wurde benutzt, um durch den Geruch des verbrennenden Arsens und durch die Löslichkeit des Spiegels in unterchlorigsaurem Natrium die Identität mit Arsen zu constatiren.

V. Untersuchung der Erde von dem Leichentuche der Leiche und der Hobelspäne, auf welchen die Leiche im Sarge lag.

Da in den beiden vorhergehenden Abschnitten der Untersuchung III. und IV. nur sehr geringe Mengen phosphorige Säure nachgewiesen werden konnten, so wurde die Prüfung darauf bei den aus der Leiche ausgeflossenen Substanzen als völlig aussichtslos unterlassen. Uebrigens wurde weder Silber- noch Bleipapier in der über dem Inhalt der Krause befindlichen Luftschicht geschwärzt.

Ebenso wurde von der Untersuchung auf Pflanzengifte abgesehen und diese nur auf den eventuellen Nachweis des Arsens und Antimons concentrirt. 80 g der Hobelspäne, Erde etc. wurden mit Salzsäure und Kaliumchlorat oxydirt und weiter so behandelt, wie dies in IIIc. beschrieben.

Es konnte Antimon nicht nachgewiesen werden.

Arsen war in sehr geringer Menge vorhanden. Es wurden zwei Arsenspiegel erhalten, von denen der eine dem Bericht beiliegt, bezeichnet: „Arsenspiegel aus den mit faulenden Flüssigkeiten getränkten Hobelspänen des Sarges“ und in seiner Intensität ungefähr nur jener Menge Arsen entspricht, welche man aus 0,01 Milligramm arseniger Säure erhält. Der andere Spiegel wurde zur Feststellung seiner Identität mit Arsen in der früher beschriebenen Weise benutzt.

Die Reste sämmtlicher Untersuchungs-Objecte, in denselben Krausen und derselben Kiste verpackt, werden gleichzeitig mit diesem Berichte dem Königlichen Kreisgerichte übergeben.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

I. Das Mäusegift besteht aus sogenannten Phosphorbacillen, welche an freiem Phosphor unter Zurechnung des bereits zu phosphoriger Säure oxydirten Phosphors, 0,0154 g = 0,29 Procent Phosphor und nachweisbare Mengen Arsen und Antimon enthalten.

II. Die Fliegenspäne bestehen nur aus Jamaika-Quassienholz, und konnten andere Bestandtheile, namentlich Arsen in ihnen nicht nachgewiesen werden.

III. In den Leichenresten des Maurers A., und zwar zunächst im Magen und Dünndarm, wurde zwar unverbundener Phosphor nicht aufgefunden, wohl aber konnte sein Oxydations-Product, phospho-

rige Säure, nachgewiesen werden. Ebenso wurde die Anwesenheit von Arsen und Antimon constatirt.

IV. In dem Herzen, der Leber, Niere etc. der Leiche wurde ebenfalls phosphorige Säure, Arsen und Antimon nachgewiesen.

V. In den mit faulen Flüssigkeiten getränkten Hobelspänen wurde Arsen, aber kein Antimon gefunden.

Gutachten.

In dem auf vorstehende Thatsachen begründeten Gutachten scheiden die unter Nr. II. untersuchten Fliegenspäne von der Discussion aus, da sie einmal keine giftigen oder dem Menschen schädlichen Substanzen enthalten und dann, weil sie überhaupt zu dem gegenwärtigen Fall nur in einem rein äusserlichen Verhältnisse stehen.

Die unter Nr. I. untersuchten Phosphor-Bacillen oder Pillen sind die mittelst Maschinen dargestellten und vorzugsweise zur Vertilgung der Feldmäuse bestimmten Bacillen. Der gefundene Gehalt an Phosphor, ca. 0,3 Procent, ist der gebräuchliche. Die in ihnen nachgewiesene geringe, quantitativ direct nicht bestimmbare Menge Arsen war unzweifelhaft Bestandtheil des Phosphors, denn sie ist zu gering, um einen absichtlichen Zusatz von weissem Arsenik, arseniger Säure, bei Bereitung der Bacillen annehmen zu können. Es kommt gegenwärtig im Handel arsenfreier Phosphor kaum vor, da die zu seiner Darstellung benutzte Schwefelsäure fast auschliesslich arsenhaltig ist. Man hat bis 3,5 Procent Arsen im käuflichen Phosphor als Verunreinigung gefunden.

Auch das in den Phosphor-Bacillen nachgewiesene Antimon scheint nur eine Verunreinigung des zu ihrer Darstellung verwandten Phosphors zu sein, welche zwar seltener, aber doch bereits wiederholt beobachtet worden ist (Liebig, Handwörterbuch der Chemie Bd. 6 S. 253 u. s. w.).

Die Constatirung des Arsens und Antimons in den Phosphor-Bacillen ist aber in dem gegenwärtigen Falle überaus wichtig für die Beurtheilung des chemischen Befundes der Leichenreste.

In den Leichenresten des Maurers A., und zwar zunächst in dem Magen und Dünndarm und deren Inhalt, wurde freier, unverbundener Phosphor nicht aufgefunden, dagegen wurde sein unmittelbares Oxydations-Product, die phosphorige Säure, indirect durch den

im Dusart'schen Apparat entstandenen Phosphorwasserstoff nachgewiesen.

Die phosphorige Säure ist weder ein normaler Bestandtheil des Organismus, noch entsteht sie auf irgend eine Weise durch Reduction der Phosphorsäure, welche, ihrerseits ein normaler Bestandtheil aller Organismen, selbst in faulenden thierischen Substanzen nicht in phosphorige Säure oder Phosphorwasserstoff zurückgeführt wird, wie dies durch Versuche von Fresenius, Neubauer, Selmi etc. überzeugend bewiesen ist. Nur aus faulendem Gehirn, einem sehr phosphorreichen Organ, will Selmi[1] stets ein phosphorhaltiges Destillat erhalten haben. Doch bedarf diese Beobachtung noch der Bestätigung und, selbst ihre Richtigkeit vorausgesetzt, würde sie auf die Beurtheilung der Resultate der gegenwärtigen Untersuchung keinen wesentlichen Einfluss ausüben.

Die phosphorige Säure ist stets ein Product der langsamen Oxydation freien Phosphors. Wo sie sich im Organismus vorfindet, muss sie in ihrer Entstehung auf freien Phosphor, welcher als solcher in den Organismus gelangt ist, zurückgeführt werden. Da aber die phosphorige Säure leicht weiteren Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft aufnimmt und sich dabei zu Phosphorsäure oxydirt, so verschwindet sie allmählich in den faulenden Leichen und nach längerer Zeit wird auch nicht eine Spur derselben nachzuweisen sein. Die Phosphorsäure ist aber, wie bereits erwähnt, ein normaler Bestandtheil aller Organismen, und der Nachweis ihres Vorhandenseins nicht mehr beweisend für die Art ihrer Entstehung.

Versuche, welche im Jahre 1875 hier in Breslau vom Medicinal-Rath Professor Fischer und Apotheker Müller gemeinschaftlich angestellt worden waren, haben ergeben, dass in mit Phosphor vergifteten und vergrabenen Kaninchen, trotz des vorgeschrittenen Fäulniss-Processes, nach 8 Wochen noch freier Phosphor, nach 12 Wochen dieser nicht mehr, wohl aber die aus ihm entstandene phosphorige Säure, und in dem Kaninchen, welches nach 15 Wochen ausgegraben wurde, auch diese nicht mehr nachgewiesen werden konnte, weil nun der Oxydations-Process des Phosphors zu Phosphorsäure sich vollendet hatte.

Die Leiche des Maurers A. hatte drei Monate in der Erde gelegen und befand sich bereits in einem vorgeschrittenen Stadium

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1876. S. 1127.

der Fäulniss. Es darf daher nicht überraschen, dass Reste genossenen Phosphors nicht mehr als solche aufgefunden, sondern nur in bereits oxydirtem Zustande als phosphorige Säure und selbst diese nur in sehr geringen Mengen, aber unzweifelhaft, nachgewiesen werden konnte.

Es erscheint geboten, an dieser Stelle daran zu erinnern, dass die phosphorige Säure nicht die einzige Substanz ist, welche nach dem Dusard-Blondlot-Verfahren Phosphorwasserstoff giebt. Die unterphosphorigsauren Salze, von denen das Natron- und Kalksalz als Arzneimittel angewendet werden, geben bei der Behandlung mit Zink und Schwefelsäure ebenfalls Phosphorwasserstoff und damit die grüne Färbung der Flamme.

Da der Maurer A., soweit mir bekannt, ohne jede ärztliche Behandlung gestorben ist, die genannten Präparate aber nur selten gebraucht und stets nur auf ärztliche Verordnung aus den Apotheken verabfolgt werden, so können diese Präparate als mögliche Quelle für den nachgewiesenen Phosphor hier ausser Betracht bleiben; es müsste denn der directe Beweis geführt werden können, dass der A. während oder vor seiner Krankheit unterphosphorigsaure Salze eingenommen hat.

Es kann daher der in dem Magen und Dünndarm des A. als Phosphorwasserstoff nachgewiesene Phosphor nur auf Phosphor zurückgeführt werden, welcher als solcher in freiem Zustande in den Körper des A. gelangt ist.

Etwas anders stellt sich die Sache bei der Untersuchung des Inhalts der Krause Nr. IV., welche neben Stücken von Milz, Niere, Herz und Lunge auch Stücke von Gehirn enthielt. Der in diesen Organen nach derselben Methode und in derselben Form nachgewiesene Phosphor könnte, die oben citirte Beobachtung von Selmi als richtig vorausgesetzt, in diesem Falle der Fäulniss der phosphorhaltigen Bestandtheile des Gehirnes seine Entstehung verdanken. Es würde daher hier der Schluss, der nachgewiesene Phosphor sei als solcher in den Körper des A. gelangt, hinfällig sein. Sollten die Beobachtungen von Selmi durch weitere Versuche bestätigt werden, so dürfte in künftigen Fällen das Gehirn nie mit den anderen Organen zusammen der Untersuchung auf Phosphor unterworfen und müsste daher schon bei der Section in einem Topf für sich aufbewahrt werden. Aus den übrigen Organen einer faulenden Leiche konnte auch Selmi in Uebereinstimmung mit allen Chemikern, welche sich

mit derartigen Untersuchungen beschäftigt haben, nie ein phosphorhaltiges Destillat erhalten.

Es bleibt daher der Nachweis des Phosphors im Magen und Dünndarm des A. von diesen Verhältnissen unberührt.

Es könnte nun etwas gewagt erscheinen, auf die blos subjective Empfindung der Grünfärbung der Wasserstoffflamme im Dusart'schen Apparat, welche nicht einmal so intensiv und so lange auftrat, um in den Verbrennungsproducten der Flamme die Phosphorsäure mit Sicherheit nachzuweisen, auf die Anwesenheit der phosphorigen Säure im Magen- und Dünndarm-Inhalt zu schliessen, wenn nicht andere wichtige Momente diesen Schluss wesentlich unterstützten.

Es wurden kleine Mengen Arsen und Antimon in den Phosphor-Bacillen, dem Magen- und Dünndarm-Inhalt, ferner in den übrigen Organen der Leiche, und das erstere auch in den flüssigen Fäulnissproducten gefunden, welche die Hobelspäne im Sarge benetzt hatten.

Arsen und Antimon sind weder in freiem Zustande, noch in irgend einer ihrer chemischen Verbindungen Bestandtheile des menschlichen Organismus. Diese beiden Stoffe können daher nur von aussen und, da sie sich auch in der Leber, Milz etc. des A., also bereits resorbirt, vorfanden, so können sie auch nur während des Lebens des A. in dessen Organismus gelangt sein.

Es liegt damit die Möglichkeit einer Arsenvergiftung vor.

Dabei dürfte zunächst zu erwägen sein, dass das rohe gepulverte Schwefelantimon als Spiessglanz oder Antimonium crudum in der Veterinärpraxis und auch als Hausmittel für Menschen angewandt wird. Das käufliche Schwefelantimon pflegt gewöhnlich arsenhaltig zu sein und dieser Gehalt von Arsen wechselt nach vorliegenden Untersuchungen zwischen 0,09 Proc. bis 0,64 Proc. Schwefelarsen. Es erscheint im Interesse der Sache geboten, durch die gerichtliche Untersuchung festzustellen, ob der A. während seiner Krankheit Antimonium crudum eingenommen hat?

Bei der geringen Menge des in der Leiche gefundenen Antimons und den verhältnissmässig grossen Dosen, in welchen das Schwefelantimon als Arzneimittel benutzt wird, erscheint obige Vermuthung von vorneherein nicht sehr wahrscheinlich.

Die Menge des in den Leichenresten gefundenen Arsens ist nicht bedeutend. Nach der Stärke der betreffenden Arsenspiegel beurtheilt, da jeder andere Anhaltspunkt zur Schätzung ihrer Menge fehlt, kann dieselbe höchstens auf 1,3 mg arsenige Säure geschätzt werden, welcher 1 mg Arsen entspricht.

Bei dem Mangel aller anderen Indicien bezüglich der Natur einer in Frage stehenden Vergiftung würde der Nachweis selbst so geringer Mengen Arsen immerhin ein schwer wiegendes Moment darstellen und nothwendig zur Annahme einer Arsenvergiftung führen müssen.

In dem gegenwärtigen Falle liegt jedoch die Sache anders. Hier sprechen alle Indicien dafür, und alle Fäden der chemischen Untersuchung zur Ermittelung der Todesursache des A. laufen in den untersuchten Phosphorpillen zusammen. Diese enthalten in 5,18 g 0,0154 g Phosphor, nach annähernder Schätzung ca. 0,3 mg Arsen, das ist ca. 2 Procent des vorhandenen Phosphors und ausserdem Antimon. Auf Grund der bereits angeführten Thatsache, dass gegenwärtig der Phosphor im Handel kaum mehr arsenfrei und bisweilen auch antimonhaltig vorkommt, müssen wir das Arsen und Antimon der Phosphor-Bacillen als Bestandtheile oder vielmehr als Verunreinigungen des zu ihrer Darstellung verwandten Phosphors ansehen.

Die gefundene Menge des Antimons in den Bacillen kommt in toxischer Beziehung gar nicht in Betracht und jene des Arsens erscheint als zu gering, um eine tödtliche Wirkung herbeizuführen, selbst wenn 50 g der Phosphor-Bacillen genossen worden wären, während schon 15 g derselben die zur Tödtung eines erwachsenen Mannes hinreichende Phosphormenge enthalten.

Da nun in dem Magen und Dünndarminhalt der Leiche des A. phosphorige Säure, welche nur aus freiem Phosphor entstanden sein kann, ferner Arsen und Antimon nachgewiesen worden sind, so lässt sich mit höchster Wahrscheinlichkeit aus den vorliegenden Thatsachen folgern, dass Arsen und Antimon nur als Verunreinigungen des Phosphors und mit diesem in den Körper des A. gelangt seien. Der Nachweis des Arsens und Antimons in der Leiche ist daher eine überaus werthvolle Unterstützung der Annahme, dass hier nicht blos eine Phosphorvergiftung, sondern auch eine Vergiftung mit analog zusammengesetzten Phosphor-Bacillen, wie die von mir chemisch untersuchten, vorliege.

Der Phosphor hätte sich durch seine fast vollständige Oxydation zu Phosphorsäure, einem nicht giftigen normalen Bestandtheil des menschlichen Organismus, beinahe dem Nachweis entzogen, während sein Arsen- und Antimongehalt sich auch oxydirte, sich aber dadurch nicht dem Nachweise entzog, weil beide chemischen Elemente als dem Organismus völlig fremde Stoffe mit Leichtigkeit erkannt und das Arsen bis in die mit faulender Flüssigkeit getränkten Hobelspäne verfolgt werden konnte. Dass in letzteren kein Antimon vorhanden war, erklärt sich aus der geringen Löslichkeit der entsprechenden Antimonverbindungen.

Der Nachweis des Arsens und Antimons in den grossen Unterleibs-Organen Leber, Milz etc. beweist, dass diese Stoffe bereits ins Blut übergegangen und resorbirt worden sind, und diese Thatsache illustrirt wieder in charakteristischer Weise den Nachweis, dass Phosphor im unverbundenen Zustande und zwar in den lebenden Organismus des A. gelangt und dort auch von den grossen Unterleibs-Organen resorbirt worden sein muss.

Auf Grund der vorstehend von mir ermittelten Thatsachen und einer sorgfältigen Erwägung aller Verhältnisse gebe ich in dem gegenwärtigen Falle mein Gutachten nach Pflicht und Gewissen und nach meinem besten Wissen dahin ab:

1. Dass in den Leichenresten des Maurers A. aus B. Phosphor in einer Form gefunden worden ist, welche mit Sicherheit darauf schliessen lässt, dass derselbe in freiem unverbundenen Zustande während des Lebens des A. in dessen Organismus gelangt ist, und

2. dass die gleichzeitig in den Leichentheilen gefundenen kleinen Mengen Arsen und Antimon nur als eine Verunreinigung desselben Phosphors anzusehen sind, und dass sie daher mit hoher Wahrscheinlichkeit die Annahme gestatten,

3. dass hier eine Phosphor-Vergiftung mit Phosphor-Bacillen von analoger Zusammensetzung, wie sie die unter I. des Berichtes beschriebenen Bacillen besitzen, stattgefunden habe.

Breslau, den 12. Juli 1878.

Dr. Theodor Poleck,
Professor und Director des pharmaceutischen Institutes der Universität.

Gerichtsärztliches Gutachten.

Nachdem wir aus den Untersuchungsacten die vor dem Tode des A. stattgehabten Vorgänge, insbesondere auch den Verlauf der dem Tode vorausgegangenen Krankheit, und das Ergebniss der von Herrn Prof. Dr. Poleck ausgeführten chemischen Untersuchung kennen gelernt haben, sind wir, entsprechend der von uns am Schlusse unserer Untersuchung der Leiche des A. am 16. Mai 1878 zu gerichtlichem Protocolle abgegebenen Erklärung, in der Lage, das hier folgende Gutachten über die Ursache des Todes des A. zu erstatten:

In dem Magen und Dünndarme der Leiche des A. ist durch die chemische Untersuchung das Vorhandensein von phosphoriger Säure nachgewiesen worden. Das Vorhandensein dieses Oxydationsproductes von Phosphor in dem Magen und Dünndarme beweist zuverlässig, dass A. Phosphor verschluckt hat. Auch in der Milz, den Nieren, der Leber, dem Herzen und der Lunge der Leiche ist das Vorhandensein von phosphoriger Säure durch die chemische Analyse nachgewiesen worden. Dieser Umstand liefert den unzweifelhaften Beweis dafür, dass der durch Verschlucken in den Magen und Darm gelangte Phosphor in das Blut aufgenommen und von ihm in die genannten Organe geführt worden ist, was selbstverständlich nur während des Lebens geschehen konnte.

Da der in den Leichentheilen vorhandene Phosphor mit Arsen verunreinigt war, finden wir einen weiteren Beweis für die Aufnahme des verschluckten Phosphors in das Blut und in die gesammte Säftemenge darin, dass das Vorhandensein von Arsen durch die chemische Untersuchung auch in derjenigen Flüssigkeit nachgewiesen worden ist, welche aus der Leiche, in Folge von Fäulniss, ausgetreten war und an den unter der Leiche in dem Sarge liegenden, mit Erde vermischten Hobelspänen haftete.

Der Phosphor, welchen A. verschluckt hat, war, wie die chemische Untersuchung der genannten Leichentheile ergeben hat, mit Arsen und Antimon verunreinigt. Das „Mäusegift“, welches in der von dem Bauergutsbesitzer C. und von der Frau A. gemeinschaftlich innegehabten Wohnung vorgefunden worden ist, bestand, wie die chemische Untersuchung ergeben hat, aus Phosphor, welcher in gleicher Weise wie jene Leichentheile mit Arsen und Antimon verunreinigt war. Wir müssen deshalb annehmen, dass A. eine rück-

sichtlich der Bestandtheile mit jenem „Mäusegift“ übereinstimmende Substanz verschluckt habe.

Der Phosphor ist ein so wirksames Gift, dass das Verschlucken von 10 — 20 cg desselben den Tod verursachen kann; sogar eine noch geringere Menge dieses Giftes hat, wie die Erfahrung lehrt, in mehreren Fällen den Tod herbeigeführt. Die Menge des von A. verschluckten Phosphors muss eine beträchtliche gewesen sein; denn in dem Magen, dem Darme und anderen Eingeweiden, sowie in der gesammten Säftemenge der Leiche und in der aus der Leiche ausgetretenen, an den Hobelspänen haftenden Flüssigkeit war noch 3 Monate nach dem Tode phosphorige Säure vorhanden, obwohl schon an dem Nachmittage und Abende des 10. Februar und fortan bis zu dem am 15. Februar erfolgten Tode häufige Stuhlentleerungen eintraten, welche einen Theil des verschluckten Phosphors entfernen mussten und so reichlich waren, dass Frau E. am 11. Februar die Besorgniss aussprach, dieselben würden durch den Fussboden der Frau A., auf welchem das dem A. als Lager dienende Stroh sich befand, durchdringen und die Zimmerdecke der Frau E. beschmutzen. Wenn trotz dieser Stuhlentleerungen eine so grosse Menge von Phosphor in dem Körper zurückgeblieben ist, dass das Oxydations-Product des Phosphors noch 3 Monate nach dem Tode in dem Magen, Darm und anderen Eingeweiden, sowie in der gesammten Säftemasse vorhanden war, so können wir nicht bezweifeln, dass A. eine grössere Menge von Phosphor, als zur Herbeiführung des Todes erforderlich war, verschluckt hat.

Die von uns in der Geschichtserzählung erwähnten Vorgänge, welche am 10. Februar stattgefunden haben, lassen uns annehmen, dass das von A. an jenem Tage genossene Mittagsmahl Phosphor enthalten habe. Bis zu jenem Tage war A., wenngleich körperlich und geistig heruntergekommen, doch nicht bettlägerig. Nachdem er an jenem Tage ein von seiner Frau bereitetes, aus Klösen, einem Stückchen Fleisch und Mehlsauce bestehendes, sehr reichliches Mittagsmahl zu sich genommen hatte, an welchem ausnahmsweise Frau A. nicht Theil nahm, erkrankte er plötzlich und schwer. Diese Erkrankung muss in kurzer Zeit auf das Mittagsmahl gefolgt sein, denn schon gegen 3 Uhr Nachmittags ist Frau F. von Frau E., in deren Stube die Erkrankung eingetreten war, aufgefordert worden, zu A., welcher schwer erkrankt sei, zu kommen, um ihm Beistand zu leisten.

Da Frau F., welche den A. seit langer Zeit genau kannte, sich der von ihm dargebotenen Krankheitserscheinungen genau erinnert, legen wir auf die bezüglichen Angaben dieser Zeugin ein besonderes Gewicht. Als dieselbe, der eben gedachten Aufforderung sofort entsprechend, den A. sah, fielen ihr bei ihm auf: das blasse Gesicht, die blauen Lippen, die hochgradige Kraftlosigkeit und der grosse Durst. Diese Krankheitserscheinungen stimmen mit denjenigen überein, welche bei einer plötzlichen (acuten) Phosphorvergiftung anfangs vorzukommen pflegen. In den nächstfolgenden Stunden trat wiederholentlich Durchfall ein, welcher ebenfalls, wenn auch seltener als Erbrechen, bei jener Vergiftung vorkommt. Schon am 11. Februar zeigte A. blaue Ringe um die Augen und gelbe Färbung des Gesichtes — ein für Phosphorvergiftung sehr wichtiges Krankheitszeichen. Die Gelbsucht, die blauen Ringe um die Augen, die Kraftlosigkeit, der Durst und der Durchfall dauerten am 11., 12. und 13. Februar an, wie Frau F. beobachtet hat (am 14. hat dieselbe den A. nicht gesehen). Dabei war das Bewusstsein des A., wie Frau F. bestimmt wahrgenommen hat, während seiner Krankheit, von Anfang an bis zu ihrem letzten Besuche, ungetrübt. Diese Erscheinungen sprechen insgesammt für eine plötzliche Phosphorvergiftung.

Das von A. dargebotene Krankheitsbild, der 4 Tage nach dem Beginne der Krankheit erfolgte Tod und das vorstehend von uns gewürdigte Vorhandensein von phosphoriger Säure in der Leiche des A. bestimmen uns, anzunehmen, dass eine Phosphorvergiftung den Tod des A. verursacht habe.

Zu der Annahme einer anderen Todesursache finden wir weder in der Krankheitsgeschichte, noch in dem Leichenbefunde eine Veranlassung. In Betreff der Krankheitsgeschichte hat zwar Frau A. behauptet, dass A. seit langer Zeit an Krämpfen gelitten habe, mehrere Zeugen hingegen, welche ihn genau kannten, haben dieser Behauptung widersprochen. Wir können deshalb nicht annehmen, dass A. mit einer Krankheit behaftet gewesen sei, welche sich durch Krämpfe verräth und den Tod hätte verursachen können. Die Zeugin E. hat angegeben, dass die am 10. Februar eingetretene Erkrankung des A. mit einem Krampfanfall begonnen habe. Letzterer könnte indess, da die Zeugin F. Krämpfe bei A. nicht wahrgenommen hat, nur von kurzer Dauer gewesen sein und liesse sich von der Phosphorvergiftung herleiten, welche, wenngleich selten, auch Krämpfe

hervorrufen kann. In Betreff des Leichenbefundes müssen wir geltend machen, dass derselbe uns zu der Annahme einer anderen, nicht durch eine Phosphorvergiftung bedingten Todesart deshalb nicht berechtigt, weil wir in keinem Körpertheile krankhafte Veränderungen vorgefunden haben. Der Umstand, dass der Leichenbefund auch solche krankhafte Veränderungen, welche von einer Phosphorvergiftung herrühren können, nicht ergeben hat, spricht gegen eine Phosphorvergiftung deshalb nicht, weil, wie die Erfahrung lehrt, Fälle von tödtlicher Phosphorvergiftung vorkommen, in welchen krankhafte Veränderungen der Körpertheile fehlen.

Auf Grund der vorstehenden Erörterungen geben wir folgendes Gutachten ab:

1. Der Maurer Josef A. hat Phosphor verschluckt.

2. Die Menge des verschluckten Phosphors (1.) war ausreichend, den Tod des A. zu verursachen.

3. Die dem Tode vorausgegangenen Krankheitserscheinungen sprechen dafür, dass A. in Folge einer Phosphorvergiftung gestorben ist.

4. Die Annahme, dass der Tod des A. nicht durch eine Phosphorvergiftung, sondern durch eine andere Ursache herbeigeführt worden sei, findet weder in der Kranheitsgeschichte, noch in dem Leichenbefunde eine Stütze.

Die Richtigkeit unseres Gutachtens versichern wir auf unseren Sachverständigen-Eid.

Der Königliche Kreisphysicus
Prof. Dr. Friedberg.
Der Königliche Kreiswundarzt
Dr. N.

Der vorstehende Fall und seine chemische Untersuchung giebt zu nachstehenden Bemerkungen Veranlassung.

Wenn die Leiche des Maurer A. noch einige Wochen länger in der Erde gelegen hätte, so war mit Gewissheit vorauszusetzen, dass die zur Zeit der Untersuchung noch vorhandenen geringen Mengen von phosphoriger Säure oxydirt und damit jede Spur einer Phosphor-Vergiftung verwischt gewesen wäre. Andererseits war es aber eben

so sicher, dass der Arsen- und Antimongehalt des Phosphors auch dann noch nachgewiesen werden konnte.

Wie hätten sich aber dann bei dem Mangel des Nachweises von Phosphor die Schlussfolgerungen gestaltet?

In erster Linie hätte jedenfalls die Vermuthung Platz gegriffen oder vielmehr Platz greifen müssen, dass hier eine Vergiftung durch Arsen vorliege, deren Annahme eine um so grössere Wahrscheinlichkeit für sich hatte, als eben nicht blos Spuren von Arsen gefunden, sondern aus allen Leichentheilen mehrere unzweifelhafte Arsenspiegel dargestellt werden konnten. Dazu kam, dass der Verlauf der Krankheit des Getödteten von keinem Arzte beobachtet worden war, sondern nur aus den Zeugenaussagen erschlossen werden konnte. Diese waren zum Theil widersprechend, doch vertrug sich eine Anzahl der berichteten Symptome wohl auch mit dem Krankheitsbild einer Arsenvergiftung. Der Nachweis, dass die Angeklagte sich im Besitz von Arsen befunden oder solchen von irgend einer Seite her sich zu verschaffen gewusst habe, konnte zwar nicht geführt werden, dessen ungeachtet aber waren so viele andere schwerwiegende Verdachtsgründe vorhanden, dass auf Grund des in der Leiche nachgewiesenen Arsens höchst wahrscheinlich die Anklage wegen Giftmordes durch Arsen erhoben worden und bei der Wucht der übrigen Belastungsmomente die Verurtheilung vielleicht auch erfolgt wäre.

In dieser Weise hätte sich wohl der Verlauf dieser Angelegenheit und ihr tragischer Abschluss, Verurtheilung wegen einer vermeintlichen Arsen-Vergiftung, gestalten können, wenn nicht die im Hause des Bauer B., welcher mit der Angeklagten auch nach der Rückkehr zu ihrem Manne in beständiger Verbindung geblieben war, gerichtlich mit Beschlag belegten Phosphor-Bacillen Gegenstand der chemischen Untersuchung geworden wären. Die Zusammensetzung dieser Bacillen war von der grössten Bedeutung für den Fall, dass Phosphor oder phosphorige Säure in der Leiche nicht mehr nachgewiesen werden konnten.

Eine Leiche, welche drei Monate in der Erde gelegen und sich schon in einem hohen Grade der Fäulniss befand, bot für den Nachweis des Phosphors sehr geringe Aussichten, der Experte musste sich auf einen negativen Ausfall gefasst machen. Aber selbst dann durfte die Untersuchung nicht abgebrochen werden, denn ihre Fortsetzung musste bei einem begründeten Verdacht einer Vergiftung durch Phosphor zum Nachweis des in letzterem enthaltenen Arsen

führen. In unserem Falle wurde aber neben Arsen auch noch Antimon in der Leiche und in den Bacillen gefunden. Damit war zwar nicht der vollgültige Beweis, aber doch die hohe Wahrscheinlichkeit für eine Phosphorvergiftung gewonnen, während andererseits die Annahme einer Vergiftung durch Arsen so gut wie ausgeschlossen war.

Ich würde in diesem Falle meine Ansicht wahrscheinlich dahin formulirt haben: obwohl in der Leiche weder Phosphor noch phosphorige Säure nachgewiesen werden konnten, so liegt doch die Wahrscheinlichkeit vor, dass das gefundene Arsen und Antimon von Phosphor derselben Beschaffenheit herrühren könne, wie er sich in den Phosphor-Bacillen vorgefunden, dagegen liege unter den obwaltenden Verhältnissen kein stichhaltiger Grund vor, hier eine Vergiftung durch Arsen anzunehmen.

Die vollständige Klärung des Sachverhaltes hatte sich jedoch hier weit günstiger vollzogen. So viel mir bekannt, gelang es in dem gegenwärtigen Falle zum erstenmal, in einer drei Monate alten Leiche noch phosphorige Säure nachzuweisen und diesen Nachweis durch die Auffindung des Arsens und Antimons in der Leiche und in den Phosphor-Bacillen zu einem völlig zweifellosen zu machen. Aus diesem Nachweis des Phosphors nach dreimonatlicher Fäulniss der Leiche ergab sich mit zweifelloser Gewissheit, dass der Phosphor auch in einer tödtlichen Dosis in den Organismus gelangt sein musste.

Der in Rede stehende Fall lehrt, wie vorsichtig man bei der Auffindung von Arsen in einer Leiche in der Beurtheilung seines Ursprungs sein, wie namentlich bei nur vorhandenen Spuren eine sehr sorgfältige Erwägung aller Möglichkeiten Platz greifen muss. Die Behauptung, Arsen könne erst durch die bei der Untersuchung benutzten Reagentien in die Leichentheile gelangt sein, bedarf in jedem einzelnen Falle des Beweises. Uebrigens halte auch ich es für bedenklich, aus Spuren von Arsen in einer Leiche auf eine Vergiftung durch Arsen zu schliessen, wenn nicht noch andere schwerwiegende Verdachtsgründe vorliegen. Ich bin überzeugt, dass bei einer tödtlich verlaufenden Arsen-Vergiftung trotz Erbrechen und selbst im Fäulnissprocess so viel Arsen in der Leiche zurückgehalten wird, dass aus den verschiedenen Theilen derselben nicht blos Spuren, sondern zweifellose Arsenspiegel gewonnen werden dürften, ja in vielen Fällen die quantitative Bestimmung des Arsens gelingen wird.

Schliesslich möchte ich noch der Ansicht Ausdruck geben, dass der chemische Experte bei seiner verantwortungsvollen amtlichen Thätigkeit sich nicht damit begnügen dürfe, ein Gift nachgewiesen zu haben, sondern dass in allen Fällen auch der Nachweis nothwendig sei, es sei kein anderes Gift vorhanden, mit einem Wort: die Untersuchung muss eine vollständige sein und namentlich darf das Gift nicht blos in den ersten Wegen, sondern muss auch in den grossen Organen Milz, Leber, Nieren, Gehirn etc. aufgesucht werden.

In einem Fall aus meiner gerichtlich chemischen Praxis, in welchem der verurtheilte und nachher geständige Verbrecher seine Frau und sein noch nicht ein Jahr altes Kind mit arseniger Säure vergiftet hatte und die Exhumirung der Leiche erst nach Monaten stattfand, wurde bei beiden Leichen auch in der Milz und Leber, welche sich merkwürdig gut erhalten hatten, Arsen nachgewiesen. Es war dieser letztere Umstand entscheidend für die Frage, ob das in der Kindesleiche, welche mit der Mutter in einem Sarge begraben worden war, gefundene Arsen erst durch die fauligen Flüssigkeiten aus der Leiche der Mutter in jene des Kindes gelangt sei oder ob das Kind während seines Lebens auch Arsen erhalten habe? Der Nachweis des Arsens in den grossen Unterleibsorganen des Kindes gestattete diese Frage bejahend zu beantworten.

Breslau, im December 1886.

Specifische Gewichte officineller Flüssigkeiten.

Von Apotheker Th. Fels in Münster i. W.

Bekanntlich sind in der Tabelle der Pharmacopöe über das Schwanken der specifischen Gewichte einer Reihe von officineller Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen diese letzteren nur von + 12° bis + 25° Celsius angegeben. Bei Herausgabe der letzten Deutschen Pharmacopöe wurde mehrfach der Wunsch laut, man möge dieser Tabelle eine grössere Ausdehnung nach den niederen Temperaturgraden hin geben, was indess nicht geschehen ist, so praktisch es auch gewesen wäre. Wägungen bei höheren Temperaturen als bei + 25° kommen selten vor, desto häufiger werden sie jedoch bei niedrigeren als + 12° zu geschehen haben. Freilich kann man sich helfen, indem man die zu prüfenden Flüssigkeiten entsprechende

Zeit in die Wärme stellt; dies ist indess oft unbequem und zeitraubend, und habe ich mich daher der Mühe unterzogen, die specifischen Gewichte der in der Pharmacopöe aufgeführten Flüssigkeiten auch bei Temperaturen von + 5⁰ bis + 11⁰ C. auszuproben, und das Ergebniss, einheitlich zusammengestellt mit den anderen Temperaturschwankungen, zum handlichen Gebrauch mitzutheilen. (S. beiliegende Tabelle.)

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Alumen mit einem Gehalte von Rubidium-Alaun. — Als einen neuen Beweis für die Nothwendigkeit, der Prüfung der Arzneimittel um so mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden, je mehr die chemische Industrie bestrebt ist, stets neue und billigere Darstellungsweisen der Chemikalien aufzufinden, führt Th. Salzer einen Alaun an, welcher die von der Pharmakopöe vorgeschriebenen Identitätsreactionen gab, ebenso alle sonstigen Prüfungen aushielt und nur dadurch auffiel, dass er verhältnissmässig schwer löslich war. Kali-Alaun ist in der 10½fachen Menge Wasser löslich, der vorliegende Alaun brauchte aber etwa die 18fache Menge Wasser zur vollständigen Lösung. Die zu Hülfe genommene Spektralanalyse ergab bald die Anwesenheit von Rubidium (auch sehr geringen Mengen von Cäsium) und es liess sich der Gehalt von Rubidium-Alaun in dem fraglichen Alaun auf etwa 20—25 Procent abschätzen, worüber Verf. noch weiter berichten will. Die Anwesenheit von Rubidium im Alaun erklärt sich aus dem Umstande, dass gegenwärtig viel Alaun aus Lepidolith dargestellt wird. (*Pharm. Zeit.* **32**, *84.*)

Die Maximaldosis des Phosphors. — Anlässlich der kürzlich in Sachsen vorgekommenen Phosphor-Vergiftung durch Wiederholung einer vom Arzte verordneten Arznei und weil überhaupt in neuerer Zeit Phosphor öfters zum innerlichen Gebrauch verordnet wird, macht *G. B.* auf den ungeheuren Unschied aufmerksam, welcher zwischen den letzten beiden Ausgaben der Pharmakopöe in Bezug auf die Maximaldosis des Phosphors besteht. Während nämlich Pharm. Germ. I. als Maximaldosis 0,015 (15 Milligramm) angab, gestattet Ph. Germ. II. nur 0,001 (1 Milligramm). Besonders gross wird die Gefahr für den Apotheker, eine zu grosse Dosis Phosphor (ohne Ausrufungszeichen des Arztes) abzugeben dann, wenn, wie in dem oben erwähnten Falle Oleum phosphoratum verordnet ist; eine Vorschrift zu demselben findet sich nämlich in Ph. Germ. II. nicht mehr, man ist genöthigt auf Ph. Germ. I. zurückzugreifen und es liegt nahe, dass man sich da, wo man die Vorschrift zu einem Mittel findet, auch über die Maximaldosis desselben zu informiren suchen wird, um so mehr, als ja Maximaldosen im Allgemeinen nicht besonders zu variiren pflegen. Das ist aber höchst gefährlich für den Apotheker; denn sind z. B. 0,8 g Phosphoröl pro dosi verordnet, so würde dies nach Ph. Germ. I. nur ⅔ der Maximaldosis für Phosphor entsprechen, während dieselbe nach Ph. Germ. II. zehnfach überschritten ist. (*Pharm. Zeitung* **32**, *71.*)

Spiritus Sinapis. — E. Mylius beobachtete an einem in einer Flasche befindlichen älteren Reste Spiritus Sinapis, dass derselbe beim Abdampfen unter der Luftpumpe neben Schwefelsäure einen öligen Rückstand hinterliess, der, bis zur Verflüchtigung noch vorhandenen Senföls schwach erwärmt, einen lauchartigen Geruch und etwas lauchartig scharfen, dabei anisartigen Geschmack besass, nicht erstarrte und bei stärkerem Erhitzen sich rauchend verflüchtigte. Es war seinen Eigenschaften nach halbgeschwefeltes Allylurethan $CS\begin{cases}NC^3H^5.H\\OC^2H^5\end{cases}$, welches demnach sich nicht nur beim Erhitzen von Alkohol mit Senföl auf 110°, sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe der Zeit bildet. Für die Praxis dürfte sich daraus der Schluss ergeben, dass man vom Spiritus Sinapis nicht überflüssig grosse Vorräthe halten sollte. (*Pharm. Centralh.* 28, *32.*)

Vinum Chinae. — O. Liebreich wendet sich gegen die von der Pharmakopöe recipirte Vorschrift zu Vinum Chinae, sofern er den Zusatz von Glycerin als ganz unzweckmässig bezeichnet. Man sei bei Aufstellung der Vorschrift von falschen Voraussetzungen ausgegangen, indem man den Schwerpunkt darauf legen zu müssen geglaubt habe, dass das Präparat einen möglichst hohen Alkaloïdgehalt aufweise und denselben dauernd erhalte, die Aufnahme der wirksamen Chinagerbsäure jedoch gar nicht berücksichtigt habe. Nun werde aber der Chinawein in erster Linie auf Grund seines Gehaltes an Chinagerbsäure als tonisirendes Amarum benutzt, nicht, um die in ihm enthaltenen Alkaloïde auszunutzen; ein Zusatz von Glycerin zu den Lösungen verdauender Fermente (Pepsinwein) sei zweckmässig, während er im Chinawein dessen tonisirende Wirkung aufhebe. Liebreich führt das Vorstehende als Beispiel dafür an, dass es nicht immer gut gethan sei, die von Aerzten als bewährt erprobten Formeln nach rein pharmaceutisch-chemischen Gesichtspunkten umzugestalten. (*Therap. Monatshefte durch Pharm. Centralh.*)

Ueber die Bestimmung des Alkaloidgehaltes in narkotischen Extracten. — Die Anforderungen, welche die Pharmacopöe an die narkotischen Extracte stellt, um deren vorschriftsmässige Beschaffenheit darzuthun, und welche in der Hauptsache darin bestehen, dass die Extracte kein Kupfer enthalten, von einer bestimmten Farbe und in Wasser „trübe löslich“ oder „fast klar löslich“ sein sollen, sind bei diesen so wichtigen Arzneimitteln offenbar nicht mehr zeitgemäss und erscheinen um so mehr einer durchgreifenden Verbesserung resp. Verschärfung bedürftig, als für viele Chemikalien, welche in ihrer therapeutischen Bedeutung weit hinter den narkotischen Extracten stehen, die peinlichsten Prüfungen vorgeschrieben sind. Im vorigen Jahrgang des Archivs ist zu wiederholten Malen über die Arbeiten von Kunz, Schweissinger und Leuken, welche sich mit der Untersuchung der narkotischen Extracte beschäftigten, berichtet worden. In neuester Zeit hat E. Dieterich diese Frage aufgegriffen und im diesjährigen zweiten Januarheft des Archivs bereits eine Mittheilung über die Prüfung der Extracte durch Veraschung, Feststellung des spec. Gewichts u. s. w. gemacht; in der „Pharmaceut. Centralhalle“ veröffentlicht derselbe eine grössere Abhandlung, welche die Bestimmung des Alkaloïdgehaltes in narkotischen Extracten zum Gegenstand hat.

Wie alle Arbeiten Dieterich's zeichnet sich auch die vorliegende durch Beigabe einer gradezu überraschenden Menge von Zahlenbelegen aus. Verf. berichtet zunächst über die Resultate, welche er erhielt, indem er nach den Angaben von Leuken, Schweissinger u. A. operirte. Die Identitäts-Reactionen nach Leuken befriedigten sehr wenig; bei dem Schweissinger'schen Verfahren zur Alkaloïdbestimmung zeigte sich, dass die durch Titration erhaltenen Zahlen nicht genügend übereinstimmten mit denen, welche resultirten, wenn das Alkaloïd gewichtsanalytisch bestimmt wurde. Versuche

ergaben, dass das Chloroform daran Schuld war, insofern beim Verdunsten der Chloroformlösung sich unter Umständen Chlorwasserstoffsäure bildete, durch welche ein Theil des Alkaloïds gebunden wird und dadurch für die Titration verloren geht. Es stellte sich aber weiter noch heraus, dass es nicht möglich ist, mit Ausschüttlungen ebenso wenig wie mit Präcipitation einer Flüssigkeit eine darin gelöste organische Substanz vollkommen zu entziehen.

Verf. griff deshalb zur Extraction mittelst Aether mit Rückflusskühlung und es kam nun noch darauf an, das Extract mit einem Alkali aufzuschliessen, um ihm eine poröse Beschaffenheit zu geben; als zweckmässigstes Aufschliessungsmittel erwies sich Aetzkalk, weniger gut Ammoniak und Aetzbaryt; letztere beiden bedürfen überdies einer porösen Zwischenlagerung von Bimstein. Um die besten Verhältnisse zwischen Extract, Aufschliessungsmittel und Lösungsmittel aufzufinden, um über die beim Abdampfen der Lösung und beim Titriren zu beobachtenden Cautelen klar zu werden und um festzustellen, ob sich das Verfahren für alle narkotischen Extracte gleichgut eigne, mussten noch eine grosse Anzahl Versuche angestellt werden. Verf. hat einen schönen Erfolg zu verzeichnen, denn die von ihm ausgearbeitete Untersuchungsmethode dürfte ihrem Zwecke, ein Mittel an die Hand zu geben, um die narkotischen Extracte auf ihren Werth zu prüfen, vollkommen entsprechen.

Der Untersuchungsgang kann in vier Perioden eingetheilt werden und zwar 1) Aufschliessen des Alkaloïds, 2) Extrahiren mit Aether, 3) Abdampfen der ätherischen Lösung und 4) Titriren. Von diesen vier Arbeiten verlangt die dritte die grösste Aufmerksamkeit und demnächst die erste; es wird deshalb im Nachfolgenden das ganze Verfahren so genau beschrieben werden, dass zum Gelingen dann nur noch das gewissenhafte Einhalten des vorgezeichneten Weges nothwendig ist. Für Extractum Strychni macht sich ein etwas abgeändertes Verfahren nothwendig.

a. Untersuchung von Extractum Aconiti, Belladonnae, Conii und Hyoscyami. 0,2 g Aetzkalk (gebrannten Marmor) verreibt man mit 3,0 g Wasser, löst darin 2,0 g Extract und vermischt damit recht sorgfältig 10,0 g zu Pulver verriebenen Aetzkalk. Man bringt diese Mischung in einen unten mit Watte verschlossenen Extractions-Apparat, setzt ein Dreiröhrensystem auf und fügt in eine Kochflasche ein, welche ungefähr 30,0 g Aether enthält. Man klemmt nun die Kochflasche des Apparates in einen Halter ein, bringt sie über ein nicht zu heisses Wasserbad und regulirt den Gang der Extraction dadurch, dass man die Entfernung zwischen dem Wasserbade und der den Aether enthaltenden Kochflasche vermindert oder vermehrt.

Bei Extractum Aconiti, Belladonnae und Hyoscyami extrahirt man 30, höchstens 45 Minuten, während Conium-Extract mindestens 2 Stunden beansprucht. Der Vorsicht wegen extrahirt man mit Aether stets ein zweites Mal, falls durch die erste Extraction auch bei Einhaltung der vorgeschriebenen Zeit nicht alles Alkaloïd gewonnen worden wäre. Diese zweite Lösung dampft man für sich ab und controlirt auf diese Weise den Erfolg der ersten Extraction.

Die ätherische Alkaloïdlösung giesst man in ein nicht zu kleines tarirtes Porzellanschälchen, die Kochflasche 2 bis 3mal mit etwas Aether nachspülend, setzt 1 ccm Wasser zu und verdunstet vorsichtig über dem zur Extraction benutzten Wasserbade bei höchstens 30°, wobei zu vermeiden ist, dass in der Nähe mit Chlorwasserstoff-, Salpeter- oder Essigsäure, überhaupt einer flüchtigen Säure gearbeitet wird.

Man unterstützt die Aetherverdunstung durch Blasen mit dem Mund, dampft bis zu einem Gewicht von 1,5 g ab, setzt, um das Alkaloïd zu lösen, 0,5 ccm Spiritus dilutus zu und verdünnt mit 10 ccm Wasser. Nach Hinzufügung von 1—2 Tropfen Rosolsäurelösung (1 : 100 Spir. dil.) titrirt man

Hundertstel-Normalschwefelsäure und berechnet aus dem Verbrauche die Alkaloïdmenge nach folgenden Gleichungen:

1 ccm Hundertstel-Normalsäure = { 0,00289 Atropin, 0,00289 Hyoscyamin, 0,00533 Aconitin, 0,00127 Coniin.

Verf. erhielt bei Extractum Belladonnae in 13 Versuchen 1,142 bis 1,184 Proc. Alkaloïd, in je 6 Versuchen bei Extr. Aconiti 1,252 bis 1,305 Proc., bei Extr. Hyosciami 0,751 bis 0,780 Proc. und bei Extr. Conii 0,597 bis 0,622 Proc. Alkaloïd.

b. Untersuchung von Extractum Strychni auf Alkaloïdgehalt (Strychnin und Brucin). 0,2 g Aetzkalk (gebrannten Marmor) und 1,0 g Extr. Strychni verreibt man möglichst fein miteinander, setzt 3,0 g Wasser zu und mischt nun recht gleichmässig mit 10,0 g gepulvertem Aetzkalk. Genau wie bei der Methode a. extrahirt man die Mischung mit 30,0 g Aether $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ Stunde lang, controlirt durch eine zweite Extraction den Erfolg der ersten, bringt die ätherische Alkaloïdlösung in ein nicht zu kleines tarirtes Porzellanschälchen, spült die Kochflasche, um das ausgeschiedene Alkaloïd zu lösen, 2 mal mit Weingeist und schliesslich nochmals mit Aether nach, fügt 1 ccm Wasser hinzu und verdunstet vorsichtig bei einer Temperatur von höchstens 30° und unter den bei a. angegebenen Cautelen bis zu einem Gewicht von 1,5 g. Man setzt nun 0,5 ccm Spiritus dilutus zu, verdünnt mit 10 ccm Wasser und titrirt nach Hinzufügung von 2 Tropfen Rosolsäurelösung (1 : 100 Spir. dil.) mit Zwanzigstel-Normalschwefelsäure. Da die Endreaction nicht sehr scharf eintritt, tupft man zur Controle derselben etwas der Flüssigkeit mittelst Platindrahtes auf empfindliches blaues Lackmuspapier und fährt mit dem Säurezusatz so lange fort, bis hier Röthung wahrgenommen wird. Man kann auf diese Weise den Neutralisationspunkt sehr genau fixiren.

1 ccm Zwanzigstel-Normalsäure entspricht 0,0182 g Alkaloïd; in 5 Versuchen wurden folgende Versuche gewonnen:

10,3 ccm	H^2SO^4	$^1/_{20000}$	= 18,74	Proc.	Alkaloïd
10,4 „	„	„	= 18,92	„	„
10,3 „	„	„	= 18,74	„	„
10,2 „	„	„	= 18,56	„	„
10,25 „	„	„	= 18,65	„	„

Man sieht, dass die beim Extractum Strychni gefundenen Werthe gleichmässiger sind, als bei den anderen Extracten, was sich daraus erklärt, dass das Strychnos-Extract eine weit grössere Menge Alkaloïd enthält. (*Pharm. Centralh.* 28, *21 u. flg.*)

Liquor Kalii arsenicosi. — Zu den vielen Mitteln, die vorgeschlagen worden sind, um schnell einen klaren Liquor zu erhalten, bringt die „Pharm. Centralh.“ noch eines, nämlich einen kleinen Zusatz von chemisch reinem Kaolin. Man soll etwa 0,5 g Kaolin zu 200 g Liquor geben, umschütteln und absetzen lassen; nach einigen Tagen filtrirt der Liquor ganz klar ab, er bleibt auch klar und hat durch die Behandlung mit Kaolin keinerlei Veränderung in seinem Gehalt erfahren, wie wiederholte Prüfungen ergeben haben.

Natrium bicarbonicum. — Nach Lehmann-Rendsburg kommt in neuerer Zeit im Handel ein als probehaltig declarirtes Natrium bicarbon. purum German. vor, welches stark ammoniakhaltig ist und auch thioschwefelsaures Natrium (aber kein Arsen) enthält. Es ist ein weisses Pulver, bei grösseren Mengen mit einem schwachen Stich ins Gelblichröthliche, von nicht bitterem, aber salzigem, deutlich ammoniakalischem Geschmack und entwickelt in einem Reagensglase für sich erhitzt Wasserdämpfe mit stark ammoniakalischem Geruch. Die quantitative Bestimmung ergab 0,85 Proc. Ammoniak,

was einem Gehalte von circa 2,6 Proc. Ammoncarbonat entspricht; von thioschwefelsaurem Natrium waren 0,06 Proc. vorhanden.

Verf. bemerkt bezüglich der Sublimatprobe (die natürlich Ammoncarbonat ebenfalls nachweist) beiläufig noch, dass die Pharmakopöe ihrem Wortlaute nach die Anstellung der Probe mit dem krystallisirten Natriumbicarbonat — eine andere Form kennt sie nicht — verlangt; demnach seien auch bei Revisionen alle Prüfungen mit dem krystallisirten, nicht mit dem pulverigen Salze auszuführen. (*Pharmac. Zeitung* 32, *52.*) *G. H.*

Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspflege.

Luft. — K. B. Lehmann hat seine, für die Gewerbehygiene wichtigen experimentellen Studien über den Einfluss technisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus fortgesetzt (siehe auch Arch. 86. 911) und berichtet über Versuche, die er über die Wirkung des Chlors und Broms in dieser Richtung angestellt hat. Als Resultat ergab sich, dass Cl und Br qualitativ wie quantitativ höchst ähnlich wirken.

Die praktisch wichtigsten Symptome sind respiratorischer Natur, daneben fehlen nie mannigfache Reizsymptome. Schon 1—5 pro Million bewirkten Speichelsecretion und leichte Reizsymptome bei Katzen; 15—30 pro Million ziemlich lebhafte Reizsymptome, starke Salvation und Respirationsverlangsamung, nach einigen Tagen zeigen die Thiere eitrig-schleimige Bronchitis und katarrhal-pneumonische Lungenpartien. 0,04—0,06 ‰ verursachen in $3^1/_2$—5 St. lebensgefährliche Symptome durch starkes Lungenödem und mehr oder weniger ausgebreitete hämorrhagische Lungenentzündungen. Dosen von 0,1—0,6 ‰ tödten die Thiere rascher oder langsamer (0,6 in 1 Stunde), — Versuche in einer Papierfabrik und ein absichtliches Experiment am Menschen ergaben, dass vom Menschen nur etwa 2—4 Milliontel Chlor, von daran gewöhnten vielleicht etwas mehr (etwa bis höchsens 0,01 ‰) ohne Schaden etragen werden kann. Die Desinfection des lebenden Menschen durch Chlor erscheint somit als Unmöglichkeit, da Fischer und Proskauer im Minimum 3 ‰ Cl 3 St. oder 0,4 ‰ 24 St. zur sicheren Tödtung der Bakteriensporen einwirken lassen mussten. — Die Angaben Hirt's über Cl und Br fand L., wie bei NH^3, bedeutend zu hoch (mindestens 100, ja 1000 mal), so dass er vor der Benutzung aller quantitativen Angaben Hirt's warnt. — Als Schutz gegen Fabrikgase wird die Ventilation der Räume, wo sich Arbeiter immer aufhalten müssen, und die Pitzker'sche Schutzmaske für kurzes Betreten der Räume empfohlen. (*Tagebl. d. 59. Naturf.-Vers. 86. 434.*)

Renk besprach interessante Versuche über das Verhalten des Luftstaubes. Die feinsten, nicht mehr im Sonnenstrahle sichtbaren Stäubchen lassen sich noch nachweisen durch Vergrösserung und intensive Beleuchtung. Man kann sie vergrössern durch Ueberziehen mit einem Wassermantel, indem man mit Wasserdampf gesättigte Luft abkühlt, wobei sich das Wasser nur auf festen Körpern (Staub) niederschlägt. Fehlt der Staub in der Luft, so entsteht kein Nebel (in filtrirter Luft), ist Staub vorhanden, so erscheint ein deutlicher Nebel, in welchem bei guter Beleuchtung (Lichtbüschel im finstern Zimmer) sich jedes einzelne Stäubchen noch erkennen lässt. — Besonders interessant ist ein Versuch, welcher das Verhalten des Staubes in den Respirationsorganen zeigt. Inspirirt man staubfreie Luft, so erhält man auch staubfreie Exspirationsluft. Bei Inhalation staubhaltiger Luft werden auch die letzten Portionen aus der Lunge staubhaltig gefunden. — Im geschlossenen Zimmer werden auch nach $^1/_2$ Jahre noch die unsichtbaren Stäubchen gefunden und auch noch entwicklungsfähige Pilze, jedoch viel weniger als bei Beginn des Versuches. Die Sonnenstäubchen fehlen fast vollkommen. (*Tageblatt der 59. Naturf.-Vers. Berlin 86. 433.*)

E. Rudeck hielt einen Vortrag über Ozon, welcher im Allgemeinen Neues nicht brachte. Zum Nachweis des Ozons in der Luft bedient er sich eines neuen von ihm construirten Ozonometers.

Ozon ist nicht nachweisbar, wenn Tab. I. zugegen ist.

Lakmus Roth	Phenolphtaleïn Roth	Curcuma Braun	Lakmus Blau
1 Dunkelroth. Sehr viel Säure.	1 Sehr blassroth. Sehr viel Ozon.	1 Dunkelbraun. Sehr viel Ozon.	1 Dunkelblau. Sehr viel Ozon.
2 Roth. Viel Säure.	2 Hellroth. Viel Ozon.	2 Braun. Viel Ozon.	2 Blau. Viel Ozon.
3 Hellroth. Säure.	3 Roth. Spuren Ozon.	3 Hellbraun. Spuren Ozon.	3 Hellblau. Ozon.
4 Blassroth. Spuren Säure.	4 Roth die Grundfarbe. Kein Ozon.	4 Gelb die Grundfarbe. Kein Ozon.	4 Ganz schwach blauroth. Spuren Ozon.
Nr. I.	Nr. II.	Nr. III.	Nr. IV.

Tab. IV. dient auch zur Messung alkalischer Luftbestandtheile.

Zu diesem Ozonometer stellt R. sich die betreffenden Ozonpapiere folgendermaassen dar:

Er schnitt aus Filtrirpapier Quadrate von 16 qcm Flächeninhalt und behandelte sie folgendermaassen: Nr. I befeuchtete er vorsichtig $^{3}/_{4}$ mit neutraler Lackmuslösung, $^{1}/_{4}$ mit Bleiessig. Erstere soll als Indicator dienen, ob die Luft Säuren resp. Alkalien enthält. Letzterer giebt durch schwarze Nuance des Papiers auf der anderen Seite etwaige Schwefelwasserstoffgase an. — Nr. II wurde mit einer schwach alkalischen Phenolphthaleïnlösung (1 : 100) getränkt; die von dem Papier aufgenommene rothe Farbe wird nach Erfahrung des Redners bei Anwesenheit von Ozon proportional jener Menge gebleicht. Die Ozonmenge ist also grösser, je heller das exponirte Papier nach Verlauf von 4 Stunden ist. Jene Zeit wurde vom Redner bei diesen ozonometrischen Messungen innegehalten. (? Man vergleiche hiermit den folgenden Artikel. Ref.) Nr. III wurde mit Jodkalium-Curcumalösung, Nr. IV mit einer neutralen Jodkalium-Lakmuslösung befeuchtet.

Diese 4 Papierquadrate wurden in 16 kleinere Quadrate eingetheilt, weil sich die Farbennüancen niemals völlig gleichmässig auf den Ozonpapieren zeigen, und nur die überwiegende Summe der Quadrate gleichmässiger Farbe, die gleichartige Farbe auf der Skala ergiebt.
(*Tagebl. der 59. Naturf.-Vers.* u. *Chemiker-Zeitung 86. Nr. 79. 1225.*)

Dr. F. Schaffer-Bern hat zur Bestimmung des CO^2 gehaltes der Luft für hygienische Zwecke einen „Apparat zur Luftprüfung" construirt, welcher

zwar nicht wissenschaftlich genaue, aber für den Zweck ausreichende, approximative Bestimmungen gestattet. Das Verfahren beruht darauf, dass verdünntes Kalkwasser auf einem mit Phenolphtalein präparirten Papier einen violettrothen Fleck erzeugt, welcher an der Luft, in Folge der Einwirkung der in derselben enthaltenen CO^2, wieder verschwindet und zwar um so rascher, je grösser der CO^2gehalt der Luft ist. Bei richtiger Verdünnung des Kalkwassers und passender Dicke, Porosität und Präparirung des Papiers ist die Reaction eine sehr empfindliche, so dass z. B. die rothe Färbung des Fleckens, welcher durch einen Tropfen der Kalklösung auf dem Papier erzeugt wird, in normaler Luft (0,3 ‰ CO^2) erst nach 20 Minuten, und in einer Luft mit 1‰ CO^2 schon nach 8 Minuten völlig verschwindet. Der Grad der Verdünnung des Kalkwassers, die nothwendige Beschaffenheit des Papiers, sowie die richtige Imprägnirung desselben sind durch eine grosse Anzahl von Versuchen empirisch festgestellt worden.

Ein für 300—350 Versuche ausgerüsteter Apparat nebst Gebrauchsanweisung kann zum Preise von 3 Mark von C. Desaga in Heidelberg bezogen werden.

Th. Denecke behandelt die Frage der Bestimmung der Luftfeuchtigkeit sowohl hinsichtlich der verschiedenen Methoden der Ausführung, als der Bedeutung der Luftfeuchtigkeit für die Hygiene. Zur Erzielung eines raschen und sicheren Urtheils sind folgende Bedingungen zu erfüllen: 1) Zur Messung des Wassergehaltes muss ein handlicher und nicht leicht veränderlicher Apparat gegeben sein, der in kurzer Zeit ein möglichst genaues Resultat liefert. 2) Die Ergebnisse der Messung müssen in einer Maasseinheit ausgedrückt werden, welche die directe Vergleichbarkeit verschiedener Resultate gestattet und ausserdem den hygienischen Bedürfnissen dadurch Rechnung trägt, dass sie den eigentlich schädigenden oder bekömmlichen Einfluss der Luftfeuchtigkeit berücksichtigt. 3) Das normalerweise zu verlangende Maass von Luftfeuchtigkeit, bezw. die Grenzen, innerhalb deren dieses Maass ohne Beeinträchtigung des Wohlbefindens schwanken darf, müssen so exact wie möglich festgestellt sein. — ad 1) kommt D. zum Resultate, dass zu diesem Zwecke das Schleuderpsychrometer den übrigen Methoden (Wägungsmethode, Regnault's und Koppe's Hygrometer, August's Psychrometer) vorzuziehen sei. Als Schleuderpsychrometer würden zwei in $^1/_5$° getheilte Thermometer benutzt, die ausgezeichnet unter einander übereinstimmten, und an deren oberen Enden durch eine mit einer Oese versehene Messingkapsel geflochtene Schnüre von solcher Länge befestigt waren, dass die Entfernung der Handhabe bis zum Gefäss des Thermometers 1 m betrug. Die Kugel des einen Thermometers wurde mit einer doppelten Lage Musselin umwickelt und vor dem Gebrauche in destillirtes Wasser getaucht. Die so aufgenommene Wassermenge genügt nachweislich für mehrere Bestimmungen. Zunächst wurde das trockene und dann das feuchte Thermometer geschwungen, und zwar mit solcher Geschwindigkeit, dass in jeder Secunde eine Umdrehung vollendet war. 100 Kreisschwingungen reichten unter allen Umständen aus, um jedes der Thermometer auf einen festen Stand kommen zu lassen, den es durch weitere Schwingungen nicht änderte. Die Ablesungen müssen unter nicht zu starker Annäherung der Thermometer an den Körper vorgenommen werden, weshalb auch die Theilung der Skala möglichst deutlich sein muss. Da der Radius des Schwingungskreises 1 m misst und in der Secunde eine Schwingung gemacht wird, so beträgt die Geschwindigkeit, mit welcher sich das Thermometergefäss bewegt, ca. 6,3 m pro Sec.; dies entspricht etwa der mittleren Windgeschwindigkeit im Freien. Die Constante a in der zur Berechnung der Feuchtigkeit von Regnault angegebenen Formel $[e = e' - a(t - t')b]$ wurde für das Schleuderpsychrometer zu 0,000706 gefunden. ad 2) Für die hygienische Beurtheilueg der Luftfeuchtigkeit sowohl im Freien, wie in geschlossenen Räumen hält Verf. das Sättigungsdeficit entschieden für den correctesten und geeignetsten Maasstab. Für

manche Fälle ist selbstverständlich auch die Kenntniss der absoluten und der relativen Feuchtigkeit von Werth; aber die überwiegende Mehrzahl der hygienischen Fragen erfordert nur ein Urtheil über die austrocknende Wirkung der Luft, und dies wird allein von dem Sättigungsdeficit richtig angezeigt. Für diese Angaben ist aber das Schleuderpsychrometer in gleicher Weise geeignet, wie die übrigen Apparate, und wird sich die Rechnung noch einfacher gestalten, wenn erst für den Gebrauch des Schleuderpsychrometers Tafeln herausgegeben sein werden, in welchen die Zahlen für das Sättigungsdeficit aus dem Stande des trocknen Thermometers und aus der Temperaturdifferenz zwischen trocknem und feuchtem Thermometer einfach abgelesen werden können. Aber auch vorläufig ist die Berechnung durch Subtraction der in üblicher Weise gefundenen absoluten Feuchtigkeit von der dem trocknen Thermometer entsprechenden maximalen Dampfspannung leicht auszuführen. ad 3) Die Frage, welcher Grad von Luftfeuchtigkeit als Norm für geheizte Räume aufzustellen sei, beantwortet Verf. dahin, dass als äusserste Grenze 8,0—9,0 mm anzunehmen sei. Bestimmt man in der Praxis die Werthe des Sättigungsdeficits, die in geheizten Räumen vorkommen, so gelangt man oft zu Zahlen, wie sie sich fast nur in einem Wüstenklima wiederfinden. Messungen, die theils in Privatwohnungen mit Local- und Centralheizungen, theils in dem mit Luftheizung versehenen Göttinger Gymnasium vorgenommen wurden, ergaben häufig ein Sättigungsdeficit von 12—16 mm, in einzelnen Fällen bis zu 18 mm. Eine sichere Norm für die zulässigen Grade der Luftfeuchtigkeit wird sich allerdings erst aufstellen lassen, wenn eine grössere Zahl von Beobachtungen aus der Praxis vorliegen wird. (*Durch Chem. Central-Bl. 86, 778.*)

E. Ebermayer hat durch zahlreiche, im Wald und auf freiem Felde ausgeführte Luftanalysen den Nachweis geliefert, dass die Waldluft sich weder im Kohlensäure- noch im Sauerstoffgehalte wesentlich von der freien atmosphärischen Luft unterscheidet. Die Resultate der bezügl. des Sauerstoffgehaltes von E. angestellten Luftuntersuchungen lassen sich in Folgendem zusammenfassen:

Als mittlerer Sauerstoffgehalt der freien atmosphärischen Luft ergeben seine Analysen (Lindemann'sche Phosphorabsorptionsmethode) 20,82 Vol.-%, während auf Grund anderweitiger Untersuchungen als Durchschnittszahl 20,95 Vol.-% angenommen werden können. Die kleine Differenz, welche sich zwischen beiden Untersuchungsergebnissen herausstellt, und die von E. gefundenen etwas grösseren Schwankungen im Sauerstoffgehalt der Luft sind ohne Zweifel in der Hauptsache der Verschiedenheit der angewandten Methoden zuzuschreiben. Auf das Hauptresultat der Analysen jedoch, welches dahin zu präcisiren ist, dass der Sauerstoffgehalt der Waldluft durchschnittlich derselbe ist, wie derjenige der freien Atmosphäre, können die genannten Momente keinerlei Einfluss ausgeübt haben.

Die Waldluft in den Baumkronen, welche bei Sonnenschein und windstillem Wetter unmittelbar über den Blättern gesammelt wurde, zeigte sich bisweilen etwas sauerstoffreicher als Freilandluft. Dagegen enthielt die im Innern geschlossener Holzbestände zwischen Erdboden und Kronendach gesammelte Luft in der Mehrzahl der Fälle etwas weniger Sauerstoff als die Feldluft, welche Thatsache durch den bei der Verwesung der Waldbodendecke stattfindenden Sauerstoffverbrauch sich hinreichend erklären lässt.

Auf Grund der Ebermayer'schen Versuche kann ein in beachtenswerther Weise höherer Sauerstoffgehalt der Waldluft nur noch in der Phantasie unkundiger Menschen bestehen. Trotzdem hat die Waldluft im Vergleich zur Stadtatmosphäre naturgemäss so wesentliche Vorzüge, dass jene durch obiges Ergebniss an ihrer hygienischen Bedeutung nichts verloren hat. (*Durch Repert. f. anal. Chem. 86, 543.*) *C. D.*

Vom Auslande.

Toxicologischer Nachweis der Salzsäure. — Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass der Nachweis von Vergiftungen mit Salzsäure durch das normale Vorkommen freier Salzsäure im Magensafte eigenthümlich erschwert wird. Vitali hat nun die einschlägigen Verhältnisse genau untersucht und eine interessante Studie über diesen Gegenstand veröffentlicht. Schon bei früheren Untersuchungen über Vergiftungen mit Schwefelsäure konnte er constatiren, dass diese Säure mit den Eiweisskörpern besondere Verbindungen eingeht, in welchen sie nicht mehr in gleicher Weise, wie die freie Säure nachweisbar erscheint, und nun fand er die Verhältnisse der Salzsäure ganz ähnlich liegend. Ausserdem gaben oft die seitherigen Methoden des Nachweises von Salzsäure in Vergiftungsfällen Veranlassung zum Verschwinden eines Theiles dieser Säure, indem solche in eine Aethylverbindung eintrat.

Vitali nimmt alle die seither befolgten Methoden kritisch durch und empfiehlt dann folgendes Verfahren als zweckentsprechend. Die zerschnittenen Eingeweide sammt den darin enthaltenen Flüssigkeiten werden mit dem achtfachen Volumen Alkohol 24 Stunden lang digerirt, auf ein Filter gebracht und hier so lange mit Alkohol gewaschen, bis das Ablaufende nicht mehr durch Silbernitrat getrübt wird. Nun wird vom Filtrat die ganze zugesetzte Menge Weingeist wieder abdestillirt und das Destillat der fractionirten Destillation unterworfen, wobei man die ersten Antheile auf Aethylchlorid untersucht und denjenigen Theil des Destillats, welcher sauer reagirt und sich mit Silbernitrat trübt, für sich auffängt, im Uebrigen bis zur Trockne destillirt und den Rückstand durch weiteres Erhitzen zerstört. Auch die Producte dieser letzteren trockenen Destillation, welche Chlorammonium enthalten, werden für sich gesammelt, zur Trockne verdunstet und mit Weingeist gewaschen, worauf man durch Krystallisation mit Wasser das Chlorammonium gewinnt. Wenn in irgend einem der drei Fraktionirungsproducte sich mehr als nur Spuren von Chlorverbindungen vorfinden, so ist die stattgehabte Einführung von Salzsäure in den Magen als wahrscheinlich anzusehen.

Die mit Alkohol erschöpften Eingeweide werden sodann 24 Stunden mit Wasser digerirt, der Auszug zu Syrupsconsistenz verdampft, der Rückstand durch sein achtfaches Volum Alkohol gefällt, sowohl der mit Alkohol gewaschene Niederschlag, als auch der Verdunstungsrückstand des darüber stehenden Weingeists mit Soda geglüht, die Schmelze in beiden Fällen in Wasser gelöst und mit Silbernitrat auf Chlornatrium untersucht. Irgend erhebliche Mengen des letzteren sprechen gleichfalls für stattgehabte Salzsäurevergiftung.

Vitali spricht sich schliesslich für die von Schiff aufgestellte Ansicht aus, wonach die normale Salzsäure des Magensaftes sich hierin als sauere Verbindung mit organischen Bestandtheilen, hauptsächlich mit Pepsin, als sog. Chlorhydropepsikon vorfindet. (*L'Orosi, 1886, Novbr. pag. 361.*)

Tuberkelbacillen wurden von Koch ausschliesslich auf durch Gelatine verdicktem Serum cultivirt. Später hat Nocart gefunden, dass die Culturen noch besser gedeihen, wenn man Pepton, Zucker und Salz zusetzt. Jetzt fand derselbe in Gemeinschaft mit Roux, dass ein Zusatz von Glycerin der Entwicklung jener Mikroben in solchem Grade förderlich ist, dass das Serum dadurch überhaupt entbehrlich wird. Fleischbrühe mit Glycerinzusatz hat sich als vollkommen ausreichend für die erwähnten Culturen erwiesen, mit und ohne Verdickung durch Gelatine. (*Soc. de Biolog. par Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. 15, p. 41.*)

Eine Epidemie von **Micrococcus prodigiosus** hat Grimbert constatirt als Ursache einer monatelang tagtäglich beobachteten Rothfärbung des Tags zuvor gekochten Fleisches. Die mikroskopische Untersuchung der rothen Flecken zeigte Massen kugeliger, farbloser Zellen, eingebettet in eine rothe strukturlose, schleimige Substanz. Culturversuche auf Milch, Kartoffeln und

gesundem Fleisch gelangen regelmässig. Der färbende Körper zeigte sich unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Terpentinöl, Amylalkohol, Essigsäure und Fetten. Seine Lösungen werden durch Säuren lebhafter roth, durch Alkalien gelb, durch Chlor, aber nicht durch Schwefligsäure entfärbt. Das Absorptionsspectrum der weingeistigen Lösung zeigte einen Absorptionsstreifen zwischen den Linien D und E, also genau entsprechend den von Ehrenberg für Micrococcus prodigiosus gemachten Angaben. *(Journ. de Pharm et de Chim. 1886, T. 14, p. 547.)*

Zur Diät der Diabetiker. — Während man bisher den genannten Kranken ganz besonders auch Kartoffelgenuss strengstens untersagte und dieselben möglichst mit Kleberbrod und Fleisch zu ernähren suchte, empfiehlt neuerdings Dujardin-Beaumetz dringend die Kartoffeln, da solche bei ihrem hohen Wassergehalt sehr wenig Stärkemehl enthalten und zu einer quantitativ viel geringeren Zuckerbildung Veranlassung geben sollen, als Kleberbrod. Bretet hat festgestellt, dass die aus gleichen Gewichtsmengen gekochten Kartoffeln, Kartoffelbrei, gerösteten Kartoffeln, Kleberbrod, gewöhnlichem trockenen und frischen Brod, Brodkrume, Brodkruste, Kleienbrod entstehenden Zuckermengen sich verhalten wie 28 : 14 : 52 : 48 : 120 : 100 : 60 : 76 : 71. Bestätigung bleibt abzuwarten. (*Arch. de Pharm. 1886, Decbrhft. 531.*)

Ueber Elektrolyse haben die unermüdlichen Forscher Bartoli und Papasogli wieder neue Arbeiten veröffentlicht. Aus denselben ergiebt sich, dass ein Verlust der Kohlenelektroden und damit eine elektolytische Zersetzung auch durch directe Ströme stattfindet, welche sehr rasch, etwa 400mal in der Secunde, unterbrochen werden, dass aber jene beiden Effecte nicht eintreten, wenn mit jeder Unterbrechung eine Umschaltung, also eine Umkehrung der Stromrichtung verbunden wird. Hieraus ergiebt sich, dass zur elektrolytischen Zersetzung eine bestimmte Zeit nothwendig ist. Nach weiteren Versuchen darf man annehmen, dass mehr als $^1/_{50}$ Secunde verstreicht, bis der Beginn einer solchen Zersetzung eintritt. (*L'Orosi, 1886, Decbr. pag. 409.*)

Sublimatintoxicationsgefahr ist ja heute, wo das Quecksilberchlorid eines der beliebtesten antiseptischen Mittel bei der Wundbehandlung geworden ist, entschieden in höherem Grade vorhanden, als je zuvor. Deshalb sind auch die von Doleris und Butte unternommenen Thierversuche, welche über den Umfang dieser Gefahr Aufklärung bringen sollten, sehr zeitgemäss. Es hat sich dabei gezeigt, dass Waschungen der intacten Epidermis durchaus ungefährlich sind und auch rasche Abwaschungen der Schleimhäute, sowie oberflächlicher Verletzungen keinen Grund zu Besorgnissen abgeben, dass dagegen allerdings fortgesetzte Behandlung tief gehender Wunden mit zehntelprocentiger Sublimatlösung zu Erkrankungen Veranlassung geben, welche sich hauptsächlich im grossen Gedärm und den Nieren anatomisch zu erkennen geben, während als Symptome blutige Stühle, Erbrechen, allgemeine Schwäche, Sinken der Körperwärme und Eiweissgehalt im Harn auftreten. Man soll deshalb beim Gebrauch von Sublimatwaschungen hauptsächlich beide letzteren Punkte im Auge behalten. (*Soc. de Biolog. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. 15, p. 41.*)

Kupfergehalt im Wein könnte dann befürchtet werden, wenn eine der verschiedenen Pilzerkrankungen der Reben durch Begiessen der Stöcke und Trauben mit Kupfersulfatlösung zu bekämpfen versucht wurde. Nun haben aber genaue Untersuchungen von Quantin die Gewissheit ergeben, dass selbst etwa vorhanden gewesenes Kupfersulfat bei der Gährung des Mostes durch einen reducirenden Einfluss der Hefezellen in Kupfersulfür verwandelt und schliesslich mit der Hefe niedergeschlagen wird, so dass der klar abgezogene Wein vollständig kupferfrei erscheint. Wird dagegen die Hefe aufgerüttelt und gleichzeitig der Luft Zutritt gestattet, so findet wieder Oxydation des

Kupfersulfürs statt und der Wein ist dann allerdings kupferhaltig. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. 15, p. 39.*)

Tinctura Capsici composita wird von Paulet gegen Dysenterie, Enteritis und Rheumatismus verwendet; sie besteht aus

Tinctur. Capsici	300
Liq. Amm. caustic.	100
Oleum Thymi	10
Chloral. hydrat.	10
Spiritus	660
Aq. destill.	340

Die Verwendung erfolgt entweder als Einreibung für sich, wie mit fettem Oel gemischt, oder innerlich in der Menge von 10—20 Tropfen. (*Les nouv. rem. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. 15, p. 35.*) Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Die neueren Arzneimittel. Für Apotheker, Aerzte und Drogisten bearbeitet von Dr. Bernh. Fischer, Assistent am Pharmakologischen Institut der Universität Berlin. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin, Verlag von J. Springer, 1887. Preis (in Leinwand gebunden) 5 Mark.

Auf dem pharmaceutischen Büchermarkte wird in der letzten Zeit wohl kaum ein Buch erschienen sein, von dem man mit mehr Recht sagen könnte, es sei ein zeitgemässes, als es bei dem vorliegenden Werke der Fall ist. In demselben Maasse, in welchem die grossartigen Entdeckungen auf dem Gebiete der organischen Chemie, insbesondere der Benzolderivate und organischen Basen dem Arzneischatze innerhalb der letzten Jahre eine grosse Anzahl ganz eigenartiger Mittel zugeführt haben, stellte sich für den Apotheker das Bedürfniss heraus, ein Werk in die Hände zu bekommen, welches ihm, indem es alle jene Notizen, die über die einzelnen Mittel in Fachzeitungen, Broschüren, Abhandlungen, Handelsberichten u. s. w. zerstreut sind, zu einem einheitlichen Ganzen vereinigt, Auskunft und Belehrung über die „neueren Arzneimittel" verschafft. Das vorliegende Buch bietet das Gewünschte in der ausgezeichnetsten Weise. Dasselbe betrachtet die in Frage kommenden Substanzen vom chemisch-pharmaceutischen Standpunkte aus und macht uns mit allem Wissenswerthen über Herkunft, Darstellung, Eigenschaften, Prüfung, Aufbewahrung und Anwendung der einzelnen Mittel bekannt. Bei dem unleugbar grossen Geschick des Verfassers, dem Leser auch die complicirteren Verbindungen höchst anschaulich vorzuführen, wird der Letztere mit der Structur der zur Besprechung gelangten Körper und ihrer Stellung im derzeit gültigen chemischen Systeme leicht vertraut, er kann sich, wie man zu sagen pflegt, ein richtiges Bild von der Sache machen.

Das Werk beginnt mit „Allgemeine Bemerkungen" (Bestimmung des Schmelz- und des Siedepunktes), dann folgen Metalloïde und Metalle (Osmiumsäure, die neuen Wismut- und Quecksilberpräparate), Organische Verbindungen und zwar a. Methan-Derivate (Paraldehyd, Urethane, Nitroglycerin, Lanolin etc.), b. Benzol-Derivate (Antifebrin, Salol, Saccharin, Hypnon, Naphthalin etc.), weiter Organische Basen (Chinolin, Kairin, Antipyrin, Thallin, Pyridin, Jodol, Cocaïn, Sparteïn etc.), dann Terpene und Campherarten, Substanzen unbestimmter Zusammensetzung (Arbuten, Agaricin) und schliesslich ein „Anhang", in welchem Liquor Ferri albuminati, die Cannabis-Präparate, Keratin, Kefir und die Ichthyol-Präparate abgehandelt werden.

Das, auch vom Verleger sehr gut ausgestattete, Buch mag hiermit nochmals jedem practischen Apotheker aufs Wärmste zur Anschaffung empfohlen sein.

Dresden. *G. Hofmann.*

Oenologischer Jahresbericht. Bericht über die Fortschritte in Wissenschaft und Praxis auf dem Gesammtgebiete von Rebbau, Weinbereitung und Kellerwirthschaft, herausgegeben von Dr. C. Weigelt. Achter Jahrgang 1885, Verlag von Th. Fischer. Cassel und Berlin. 1886.

Als Mitarbeiter sind Dr. O. Saare-Berlin, K. Portele-St. Michele, Dr. J. Mai-Rufach und J. Kolheit-Rufach bezeichnet.

Der Bericht zerfällt in fünf Abschnitte, der erste — S. 1—57 — handelt von der Rebe. In besonderen, getrennten Kapiteln wird über Boden, Bodenbearbeitung und Düngung, über Zucht der Reben aus Samen und durch Stecklinge, über Schnitt, Verjüngung, Veredlung und Behandlung derselben Auskunft gegeben und besprochen, was darüber in den betreffenden Zeitschriften in dem letzten Jahre niedergelegt. S. 13—22 sind alle die Traubensorten aufgeführt, die sich für die verschiedenen Länder als die empfehlenswerthesten bewährt haben. Eine eingehende Besprechung, S. 23—57, erfahren die Feinde der Rebe, a. die thierischen, b. die pflanzlichen Parasiten. An erster Stelle wird über die Reblaus, ihre geographische Verbreitung, ihre Bekämpfung, und deren Erfolge in den verschiedenen Ländern berichtet, die angewandten chemischen und mechanischen Mittel werden je nach ihrer Wirkung beleuchtet und die gesetzlichen Verordnungen berücksichtigt. Als weitere thierische Parasiten werden noch genannt der Sauerwurm, der Metall- oder Rüsselkäfer und die Blutlaus, von pflanzlichen die Perenospora viticola und als geeignet zu ihrer, wie auch anderer Pilze Bekämpfung die Anwendung von Kalkwasser, Kupfer- und Eisenvitriollösung empfohlen, gegen Oïdium neben Schwefel auch Schwefelleber. Bei Kap. II. Gährung werden alle den richtigen Verlauf derselben beeinflussenden Momente — Einfluss des Sauerstoffs, des Lichtes, der Fermente etc. — berücksichtigt. Der III. Abschnitt (S. 72—159) behandelt in fünf Unterabtheilungen den Wein, die erste Lese, Mostbehandlung und Weinpflege. Hierbei werden die Versuche von E. Mach und Portele über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und die der schwefligen Säure, nach L. Rössler, B. Haas und L. Weigert, auf den Wein erörtert. Darauf folgt zweitens eine Besprechung der bezüglich der Kellergeräthe, Kellereiutensilien und Küferarbeiten eingeführten, resp. versuchten Neuerungen. Im 3. Abschnitt — S. 89—139 — werden die Bestandtheile des Mostes wie der Weine besprochen und die Bestimmung derselben erörtert. Weiter wird dabei eine grosse Reihe von vollständigen Analysen aufgeführt und finden darunter nicht nur die bekannten Rhein-, Mosel- und Pfälzer Weine, sondern auch die französischen, italienischen, spanischen, ungarischen in ausgedehnter Weise Erwähnung. Bei dem 4. Abschnitt „Kunstwein" werden zunächst die hierauf bezüglichen verschiedenen Landesherrlichen Verordnungen hervorgehoben, darauf die üblichen Correctionsmethoden geringwerthiger Weine erörtert und S. 146 u. f. Vorschriften zur Herstellung von Rosinen-, Honig- und den verschiedenen Beerenweinen gegeben. Dabei auch die Analysen der betreffenden Früchte — Johannis-, Stachel-, Erdbeeren etc. — angegeben. Der letzte Abschnitt handelt von den Rückständen bei der Weinbereitung und deren Verwerthung. Ein ausführlicher Literaturnachweis bildet den Schluss des Jahresberichtes.

Jena. *Bertram.*

Formulae magistrales Berolinenses. Mit einem Anhange, enthaltend: Die Handverkaufs-Preise und Anleitung zur Kosten-Ersparniss beim Verordnen von Arzneien. Ausgabe für 1887. Berlin, 1887, R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

e

sic

1

1,

1,

1,

1,

1,

1,

0,

Tabelle

über das Schwanken der specifischen Gewichte der bei den Apothekenrevisionen zu untersuchenden Flüssigkeiten zwischen + 5 bis + 25 ° C.

von Apotheker Th. Fels in Münster i/W.

	15°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°
Acid. acetic. dilut.	1,041	1,046	1,045	1,045	1,044	1,044	1,043	1,043	1,042	1,042	1,041	1,041	1,040	1,040	1,039	1,039	1,038	1,038	1,037	1,037	1,036	1,036
Acid. hydrochlor.	1,124	1,128	1,128	1,127	1,127	1,126	1,126	1,125	1,125	1,125	1,124	1,124	1,124	1,123	1,123	1,122	1,122	1,122	1,121	1,121	1,120	1,120
Acid. nitricum	1,185	1,192	1,191	1,191	1,190	1,189	1,188	1,188	1,187	1,186	1,185	1,185	1,184	1,183	1,183	1,182	1,181	1,181	1,180	1,179	1,179	1,178
Acid. phosphoric.	1,120	1,123	1,123	1,122	1,122	1,122	1,122	1,121	1,121	1,121	1,120	1,120	1,120	1,119	1,119	1,119	1,118	1,118	1,118	1,117	1,117	1,117
Acid. sulfuricum	1,836—1,840	1,849	1,848	1,847	1,846	1,845	1,844	1,843	1,841	1,840	1,839	1,838	1,837	1,836	1,835	1,834	1,833	1,832	1,830	1,829	1,828	1,827
Acid. sulfuric. dil.	1,110—1,114	1,117	1,117	1,116	1,116	1,115	1,115	1,114	1,114	1,113	1,113	1,112	1,112	1,111	1,111	1,110	1,110	1,109	1,109	1,108	1,108	1,107
Aether	0,724—0,728	0,736	0,735	0,734	0,733	0,732	0,731	0,730	0,728	0,727	0,727	0,726	0,725	0,724	0,723	0,722	0,721	0,719	0,718	0,717	0,716	0,715
Aether aceticus	0,900—0,904	0,913	0,912	0,911	0,910	0,909	0,907	0,906	0,905	0,904	0,903	0,902	0,901	0,900	0,900	0,899	0,898	0,897	0,896	0,896	0,895	0,894
Chloroformium	1,485—1,489	1,504	1,502	1,500	1,499	1,497	1,495	1,494	1,492	1,490	1,489	1,487	1,485	1,483	1,481	1,479	1,477	1,475	1,473	1,472	1,470	1,469
Glycerinum	1,225—1,235	1,235	1,235	1,234	1,234	1,233	1,233	1,232	1,232	1,231	1,230	1,230	1,229	1,229	1,228	1,228	1,227	1,227	1,226	1,225	1,225	1,224
Liq. Aluminii acet.	1,044—1,046	1,048	1,048	1,047	1,047	1,047	1,047	1,046	1,046	1,046	1,046	1,045	1,045	1,045	1,044	1,044	1,044	1,044	1,043	1,043	1,043	1,043
Liq. Ammonii acet.	1,032—1,034	1,036	1,036	1,035	1,035	1,035	1,034	1,034	1,034	1,034	1,033	1,033	1,033	1,033	1,032	1,032	1,032	1,032	1,031	1,031	1,031	1,031
Liq. Ammonii caust.	0,960	0,963	0,962	0,962	0,962	0,961	0,961	0,961	0,961	0,960	0,960	0,960	0,960	0,959	0,959	0,959	0,959	0,958	0,958	0,958	0,958	0,957
Liq. ferri acetic.	1,081—1,083	1,085	1,084	1,084	1,084	0,083	1,083	1,083	1,082	1,082	1,082	1,082	1,081	1,081	1,081	1,081	1,080	1,080	1,080	1,080	1,079	1,079
Liq. ferri sesquichlorat.	1,280—1,282	1,285	1,285	1,285	1,284	1,284	1,283	1,283	1,283	1,282	1,282	1,281	1,281	1,280	1,280	1,280	1,279	1,279	1,279	1,278	1,278	1,278
Liq. ferri sulfur. oxydat.	1,428—1,430	1,436	1,435	1,434	1,434	1,433	1,432	1,432	1,431	1,430	1,430	1,429	1,428	1,428	1,427	1,426	1,426	1,425	1,424	1,424	1,423	1,422
Liq. Kali caustic.	1,142—1,146	1,148	1,148	1,147	1,147	1,146	1,146	1,145	1,145	1,145	1,144	1,144	1,143	1,143	1,143	1,142	1,142	1,141	1,141	1,140	1,140	1,140
Liq. Kalii acetic.	1,176—1,180	1,181	1,181	1,181	1,180	1,180	1,180	1,179	1,179	1,179	1,178	1,178	1,178	1,177	1,177	1,176	1,176	1,176	1,175	1,175	1,174	1,174
Liq. Kalii carbonic.	1,330—1,334	1,337	1,336	1,336	1,335	1,335	1,334	1,334	1,333	1,333	1,332	1,332	1,332	1,331	1,331	1,330	1,330	1,330	1,329	1,329	1,328	1,328
Liq. Natri caustic.	1,159—1,163	1,166	1,166	1,165	1,164	1,164	1,163	1,163	1,162	1,162	1,161	1,161	1,160	1,160	1,159	1,159	1,158	1,158	1,157	1,157	1,156	1,156
Liq. Plumb. subacetic.	1,235—1,240	1,241	1,241	1,241	1,240	1,240	1,240	1,239	1,239	1,239	1,238	1,238	1,238	1,237	1,237	1,236	1,236	1,236	1,235	1,235	1,234	1,234
Mixtur. sulfur. acid.	0,993—0,997	1,003	1,002	1,001	1,000	1,000	0,999	0,998	0,997	0,997	0,996	0,995	0,995	0,944	0,993	0,992	0,991	0,990	0,989	0,989	0,988	0,987
Spiritus	0,830—0,834	0,840	0,839	0,838	0,838	0,837	0,836	0,835	0,834	0,834	0,833	0,832	0,831	0,830	0,830	0,829	0,828	0,827	0,826	0,826	0,825	0,824
Spiritus aether.	0,807—0,811	0,817	0,817	0,816	0,815	0,814	0,813	0,812	0,811	0,811	0,810	0,809	0,808	0,807	0,806	0,805	0,805	0,804	0,803	0,803	0,802	0,801
Spirit. Aether. nitros.	0,840—0,850	0,853	0,852	0,851	0,850	0,849	0,849	0,848	0,847	0,846	0,846	0,845	0,844	0,844	0,843	0,842	0,841	0,840	0,839	0,838	0,837	0,836
Spiritus dilutus	0,892—0,896	0,902	0,901	0,901	0,900	0,899	0,898	0,897	0,896	0,896	0,895	0,894	0,893	0,893	0,893	0,891	0,890	0,889	0,888	0,887	0,887	0,886
Tinct. Opii crocat.	0,980—0,984	0,987	0,987	0,986	0,986	0,985	0,984	0,984	0,983	0,983	0,982	0,982	0,981	0,981	0,980	0,980	0,979	0,979	0,978	0,977	0,977	0,976
Tinct. Opii simpl.	0,974—0,978	0,982	0,982	0,981	0,980	0,980	0,979	0,979	0,978	0,977	0,976	0,976	0,975	0,975	0,974	0,974	0,973	0,973	0,972	0,972	0,971	0,971

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. März. 2

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 6. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 6.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

Ausgegeben den 31. März.

C. Bücherschau.

Anzeigen.

// ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 6. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem pharmaceutisch-chemischen Institut der Universität Marburg

von Ernst Schmidt.

10. Ueber einige Saccharate.

Nach Dr. Wilhelm Stromeyer.

Als „Saccharate" bezeichnet man eine Reihe von salzartigen Verbindungen, welche die Zuckerarten in ihrer Eigenschaft als mehratomige Alkohole mit gewissen Basen eingehen. Von diesen Saccharaten sind besonders die Abkömmlinge des Rohrzuckers schon seit längerer Zeit bekannt und daher auch bereits wiederholt der Gegenstand mehr oder minder eingehender Untersuchungen gewesen. Allerdings hatten die älteren Arbeiten, welche über diese eigenthümlichen Verbindungen vorliegen, meist nur den Zweck die Formel derselben festzustellen, ohne dabei der chemischen Natur dieser Körper wesentlich Rechnung zu tragen. Um so auffallender muss es erscheinen, dass trotz des eng begrenzten Gebietes, auf dem sich die bezüglichen Untersuchungen bewegen, die Ansichten der verschiedenen Forscher sowohl über die Zusammensetzung, als auch über die Formel dieser Körper nicht unwesentlich auseinandergehen. Eine solche Meinungsverschiedenheit tritt uns zunächst bezüglich des Bleisaccharates in den Arbeiten von Peligot und von Berzelius entgegen.

Peligot[1] glaubte dem Bleisaccharat auf Grund seiner Untersuchungen die Formel $C^{12}H^{18}O^9 \cdot 2PbO$ geben zu müssen, wogegen Berzelius[2] für die gleiche Verbindung den Ausdruck $C^{12}H^{20}O^{10} \cdot 2PbO$ acceptirte. Da Peligot anfänglich nur die bei 170° C.

---

1) Compt. rend. VIII, 530; Journ. f. pract. Chem. 17, 183.
2) Compt. rend. VIII, 528; Berzel. Jahresber. 19, 443.

getrocknete Verbindung untersucht hatte, so glaubte sich Berzelius zu der Annahme berechtigt, dass in dieser Verbindung bereits veränderter Zucker enthalten und dadurch die irrthümliche Ansicht jenes Forschers zu erklären sei. Später zeigte jedoch Peligot, dass das bei 170° getrocknete Bleisaccharat ebenso wie die bei 100° getrocknete Verbindung der Formel $C^{12}H^{18}O^{9} \cdot 2PbO$ besitze, umsomehr als aus beiden unveränderter Rohrzucker wieder isolirt werden kann.

Eine ähnliche Meinungsverschiedenheit wie über das Bleisaccharat, waltet auch über das Baryumsaccharat ob. Während Peligot[1] dieser Verbindung die Formel $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot BaO$ zuertheilte, glaubte Liebig[2] den Ausdruck $C^{12}H^{20}O^{10} \cdot BaO$ als der Zusammensetzung und der chemischen Natur dieses Saccharats entsprechend bezeichnen zu sollen. Später wies jedoch Soubeiran[3] nach, dass die Liebig'sche Ansicht eine irrthümliche, nur durch mangelhafte Analysen Stein's[4] bedingte sei.

Auch bezüglich der Zusammensetzung des Monocalciumsaccharats gehen die Meinungen der Chemiker auseinander. Während dieser Verbindung von Benedikt[5] die Formel $C^{12}H^{20}CaO^{11}$ (bei 100° C. getrocknet), bezüglich $C^{12}H^{20}CaO^{11} + 2H^{2}O$ (nach dem Trocknen unter der Luftpumpe) zuertheilt wird, giebt von Lippmann[6] derselben die Formel $C^{11}H^{22}O^{11}CaO + 2H^{2}O$.

Noch weit lückenhafter als über die Saccharate des Bleis, Calciums und Baryums ist unsere Kenntniss über die Zusammensetzung und über die chemische Natur des Eisensaccharats, da die wenigen Untersuchungen, welche über diese Verbindung bisher vorliegen, kaum auf exacten Beobachtungen basiren. Da es vom pharmaceutisch-chemischen Standpunkte aus von Interesse sein musste, die chemische Natur auch dieses wichtigen Eisenpräparates nach Möglichkeit aufzuklären, so schien eine erneute Untersuchung der Saccharate im Allgemeinen und hieran anschliessend die des Eisensaccharats im Besonderen wünschenswerth zu sein. Von diesem Gesichtspunkte aus sind daher zunächst die gut charakterisirten Saccharate des Baryums, Calciums und Bleis von Neuem dargestellt und analysirt worden, um alsdann durch die bei diesen

---

1) Annal. d. Chem. 30, 69.
2) Annal. d. Chem. 30, 82.
3) Journ. f. pract. Chem. 26, 498.
4) Annal. d. Chem. 30, 82.
5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 413.
6) Chem. Centralbl. 1887, 334 u. 348.

Untersuchungen gewonnenen Resultate Anhaltspunkte für die Interpretation der chemischen Natur des bei weitem weniger gut charakterisirten Eisensaccharates zu gewinnen.

Da die Ansichten der verschiedenen Chemiker besonders darin auseinander gehen, ob die als Saccharate zusammengefassten Verbindungen als Additionsproducte des Rohrzuckers mit einem oder mehreren Molecülen Metalloxyd aufzufassen sind, z. B.:

$$C^{12}H^{22}O^{11} \cdot CaO$$
$$C^{12}H^{22}O^{11} \cdot 2CaO$$
$$C^{12}H^{22}O^{11} \cdot 3CaO,$$

oder ob sich dieselben als Substitutionsproducte des Rohrzuckers, d. h. als Rohrzucker, in welchem Wasserstoffatome durch ein oder mehrere Atome des betreffenden Metalls vertreten sind, kennzeichnen, z. B.:

$$C^{12}H^{20}CaO^{11}$$
$$C^{12}H^{18}Ca^{2}O^{11}$$
$$C^{12}H^{16}Ca^{3}O^{11},$$

so sind gerade nach dieser Richtung hin zunächst die Saccharate des Baryums, Calciums und Bleis untersucht worden. Die Saccharate des Strontiums haben hierbei deshalb keine besondere Berücksichtigung erfahren, da für sie die erstere Ansicht wohl allgemein acceptirt ist.

Baryumsaccharat.[1]

Die Zusammensetzung des Baryumsaccharates ist zuerst von Peligot studirt und dann von Stein in dem Laboratorium von Liebig zum Gegenstande weiterer Untersuchung gemacht worden. Später haben sich Soubeiran und auch Gerhardt mit dem nämlichen Gegenstande beschäftigt. Beide Forscher suchten durch Vergleiche, welche sie zwischen den analytischen Daten Peligot's und Stein's anstellten, die Unzulänglichkeit der Analysen des letzteren Chemikers zu beweisen und die Peligot's als die richtigeren hinzustellen. Peligot ermittelte für das Baryumsaccharat folgende Werthe:

			Berechnet für $C^{12}H^{22}O^{11} . BaO$
BaO	31,0	31,2	30,7
C	28,1	28,0	29,5
H	4,5	4,4	4,44

1) Journ. f. pract. Chem. 26, 498; Annal. d. Chem. 30, 69 u. 82; Gerhard, org. Chem. 1854, 612; Gmelin, org. Chem. 1862, 717.

Es würden diese Daten somit mit der Formel $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot BaO$ in Einklang stehen, nur giebt Peligot über einen, gerade für die Beurtheilung der erzielten analytischen Werthe sehr wesentlichen Punkt keine genügende Auskunft. Bekanntlich hält das Baryum beim Glühen seiner organischen Verbindungen einen Theil des Kohlenstoffs als Kohlensäure gebunden zurück, um den Gesammtgehalt an Kohlenstoff direct zu ermitteln, ist es daher bei der Elementaranalyse erforderlich, der zu analysirenden Baryumverbindung einen Zusatz zu machen, welcher den Gesammtkohlenstoff in Kohlensäureanhydrid überführt, z. B. Kaliumdichromat, Bleichromat etc. Peligot macht keine Angaben, ob er das Baryumsaccharat mit oder ohne einen solchen Zusatz der Analyse unterworfen hat. Aus den gewonnenen Resultaten muss man jedoch schliessen, dass dieser Forscher mit einem derartigen Zusatze gearbeitet hat, da er im anderen Falle eine dem Baryum entsprechende Menge CO^2 hätte gesondert in Anrechnung bringen müssen, was in der bezüglichen Arbeit jedoch ebenfalls nicht erwähnt ist.

Stein scheint letztere Ansicht nicht getheilt zu haben, da er sagt: „Peligot stellt für einige dieser Verbindungen (Saccharate) Formeln auf, welche mit der Theorie nicht vereinbar sind. Es ist angenommen und durch die Erfahrung bestätigt, dass sich eine Base mit einer Säure nicht verbindet, ohne ihr Aequivalent Wasser abzuscheiden. Der Zucker aber hat in seinen Verbindungen mit Basen den Charakter einer mehrbasischen Säure. Demungeachtet nimmt Peligot an, dass sein ganzer Wassergehalt in der Verbindung mit dem Baryum- und Calciumoxyde zurückbleibt. Er erklärt diese Anomalie aus der grossen Verwandtschaft des Baryumoxyds zum Wasser, sie lässt sich aber auf andere Weise ganz aufheben. Das Baryumoxyd hält nämlich bei der Verbrennung ein Atom Kohlenstoff der organischen Verbindung als Kohlensäure zurück, welches bei der Berechnung dem durch die Analyse gefundenen Kohlenstoff hinzugezählt werden muss."

Stein corrigirt daher die Analysen Peligot's folgendermaassen:

	Gefunden	Berechnet für $C^{12}H^{20}BaO^{11}$
BaO	31,00	31,67
C	30,65	30,58
H	4,40	4,13

In der That gelangte Stein bei der Analyse eines von Peligot selbst dargestellten Baryumsaccharats unter Berücksichtigung

obiger Erwägungen zu Werthen, welche annähernd mit der Formel $C^{12}H^{20}BaO^{11}$ übereinstimmen.

Gerhardt bemerkt jedoch zu den Analysen Stein's: „Dieser Chemiker giebt dem Zuckerbaryt die Formel $C^{12}H^{20}BaO^{11}$, da er glaubt, der Baryt habe bei der Verbrennung Kohlensäure zurückgehalten; er hat jedoch ebenso wie Soubeiran seine Analysen mit chromsauren Blei ausgeführt.“ In ähnlicher Weise lauten die bezüglichen Aeusserungen Soubeiran's,[1] da er bei der Analyse des Baryumsaccharats unter Anwendung von Bleichromat Zahlen erhielt, die mit der Peligot'schen Formel $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot BaO$ im Einklang stehen.

Um die Frage zu entscheiden, welche von den erörterten Ansichten über die Zusammensetzung des Baryumsaccharats als die richtige zu betrachten ist, wurde die Verbindung in folgender Weise dargestellt: Eine concentrirte Lösung von Barythydrat (20 g : 100 g) wurde unter Umrühren mit 500 g einer 6 procentigen Zuckerlösung gemischt, das klare Liquidum sodann aufgekocht und bei möglichstem Luftabschluss erkalten gelassen. Die allmälig in Form von Warzen ausgeschiedenen Krystalle wurden auf einem Saugfilter gesammelt, durch Absaugen rasch von Mutterlauge befreit, mit wenig Wasser gewaschen und nach dem Pressen zwischen Fliesspapier über Schwefelsäure getrocknet. Das auf diese Weise gewonnene Saccharat bildete ein weisses, krystallinisches Pulver, welches sich ziemlich leicht in Wasser, nicht dagegen in Alkohol löste.

Das über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrocknete Saccharat verlor bei 100—110° C. nicht an Gewicht, sondern nahm nur eine schwach-gelbliche Färbung an. Auch bei 150° C. war der Gewichtsverlust nur so gering (0,31 Proc.), dass das Präparat auch bei dieser Temperatur als beständig zu bezeichnen ist. Da das Baryumsaccharat somit frei von Krystallwasser war, so musste sich gerade an dieser Verbindung leicht die Frage entscheiden lassen, ob in den Saccharaten nur Additionsproducte oder Substitutionsproducte des Rohrzuckers vorliegen. Die Analysen haben diese Frage, wie mit Wahrscheinlichkeit zu erwarten war, im ersteren Sinne entschieden.

Die nachstehenden Daten beziehen sich auf die bei 100—110° C. getrocknete Verbindung.

---

1) Journ. f. pract. Chem. 26, 498.

1) 0,2614 g Substanz gaben 0,1238 g $BaSO^4$ = 31,07 Proc. BaO
2) 0,2718 g „ „ 0,1280 g „ = 30,97 „ „
3) 0,4596 g „ „ 0,1828 g $BaCO^3$ = 30,89 „ „ = 0,0408 g CO^2; ausserdem durch directe Wägung 0,442 g CO^2 und 0,1984 g H^2O.
4) 0,4360 g Substanz gaben 0,1734 g $BaCO^3$ = 30,89 Proc. BaO = 0,0387 g CO^2; ausserdem durch directe Wägung 0,4164 g CO^2 und 0,1778 g H^2O.
5) 0,3870 g Substanz gaben 0,1539 g $BaCO^3$ = 30,92 Proc. BaO = 0,0343 g CO^2; ausserdem durch directe Wägung 0,3704 g CO^2 und 0,1572 g H^2O.
6) 0,3830 g Substanz gaben 0,153 g $BaCO^3$ = 31,01 g BaO = 0,0342 g CO^2; ausserdem durch directe Wägung 0,3659 g CO^2 und 0,1551 g H^2O.

7) 0,3134 g Substanz ergaben, nachdem sie im Schiffchen mit Kaliumdichromat gemischt worden waren, 0,3298 g CO^2 und 0,1316 g H^2O. Hiernach berechnen sich folgende Procentzahlen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
BaO	31,07	30,97	30,89	30,89	30,92	31,01	—
C	—	—	28,65	28,47	28,52	28,49	28,67
H	—	—	4,80	4,53	4,51	4,49	4,66

Die Formel $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot BaO$ verlangt:

BaO	30,90
C	29,10
H	4,44.

Aus diesen Daten geht mit Sicherheit hervor, dass das Baryumsaccharat, entsprechend den Ansichten von Peligot, Soubeiran und Gerhardt, als ein Additionsproduct gleicher Molecüle Rohrzucker und Baryumoxyd:

$$C^{12}H^{22}O^{11} \cdot BaO$$

zu betrachten ist.

Calciumsaccharate.

Die chemische Natur der Calciumsaccharate ist von Peligot, Soubeiran und Pelouze, sowie in neuerer Zeit von Benedickt und von E. von Lippmann studirt worden. Die detaillirten Untersuchungen des letzteren Forschers suchen den Beweis zu liefern, dass der Rohrzucker gerade in seinen Verbindungen mit dem Calciumoxyd eine gewisse Mannigfaltigkeit zeigt, indem er die Fähig-

keit besitzt, drei Verbindungen damit einzugehen, die je nach der Menge des gebundenen Calciumoxyds sich als Mono-, Di- und Tricalciumsaccharat differenziren:

$$C^{12}H^{22}O^{11} \cdot CaO + 2H^2O$$
$$C^{12}H^{22}O^{11} \cdot 2CaO + 2H^2O$$
$$C^{12}H^{22}O^{11} \cdot 3CaO + 3H^2O.$$

1. Monocalciumsaccharat.

Die Literatur, welche über das Monocalciumsaccharat vorliegt, ist eine ziemlich umfangreiche, da gerade bei dieser Verbindung nicht allein die Frage nach ihrer Zusammensetzung, sondern auch nach ihrer sicheren Bereitungsweise häufiger ventilirt wurde.

Nach Angabe von Peligot [1] wird das Monocalciumsaccharat von stets constanter Zusammensetzung erhalten, sobald Alkohol zu einer klaren Zuckerkalklösung gesetzt wird, welche einen Ueberschuss an Zucker enthält. Diese Angabe wird von Soubeiran [2] insofern angezweifelt, als er bestreitet, dass sich auf die erwähnte Weise stets nur ein Monocalciumsaccharat erhalten lasse. Dagegen macht dieser Forscher darauf aufmerksam, dass schon Daniell gezeigt habe, dass es auch Saccharate gebe, in denen 2 Mol. Rohrzucker mit 3 Mol. Calciumoxyd verbunden sind. Ein solches $^2/_3$-Calciumsaccharat suchte Brendecke dadurch darzustellen, dass er ein Gemenge aus gleichen Theilen Aetzkalk und Rohrzucker mit $^1/_2$ Theile Wasser befeuchtete, die gebildete harzige Masse in Wasser löste und die Lösung schliesslich mit Alkohol fällte. Das gleiche Resultat will Soubeiran stets erhalten haben, wenn er Zuckerkalklösung (13 Theile Zucker und 2 Theile Aetzkalk) mit Alkohol fällte oder im luftleeren Raume verdunsten liess. Bei der Analyse von Präparaten, welche in letzterer Weise dargestellt waren, ermittelte Soubeiran im Mittel einen Kalkgehalt von 20,1 Proc. CaO, Werthe, die allerdings mit einem Saccharat der Formel $2C^{12}H^{22}O^{11} \cdot 3CaO$, welche 19,72 Proc. CaO verlangt, im Einklang stehen.

Benedickt [3] stützte sich bei seinen Untersuchungen auf die Angaben von Pelouze, Boivin und Loiseau, welche die Exi-

1) Annal. de Chim. et Phys. (III) 54, 377.
2) Journ. f. pract. Chem. 26, 498.
3) Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1873, 413.

stenz eines Monocalciumsaccharats noch als zweifelhaft betrachten, da es ihnen, nach den Angaben Peligot's arbeitend, nicht gelang, ein einheitliches Saccharat zu erhalten. Benedickt stellte das Calciumsaccharat dar, indem er eine aus Zuckerwasser mit überschüssigem Calciumhydroxyd bereitete Saccharatlösung mit Chlormagnesium versetzte, die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Magnesiumhydroxyd trennte und sie alsdann mit Alkohol fällte. Nach anhaltendem Auswaschen mit Alkohol von 60 Proc. wurde das erzielte Präparat zunächst unter der Luftpumpe, dann bei 100° C. getrocknet. Die Analysen Benedickt's lieferten Werthe, welche mit der Formel $C^{12}H^{20}CaO^{11}$ übereinstimmen, ein Ausdruck, nach dem das Monocalciumsaccharat nicht als ein Additionsproduct, sondern als ein Substitutionsproduct des Rohrzuckers erscheint.

Weit umfassender als die Untersuchungen der im Vorstehenden genannten Forscher, sind die, welche E. von Lippmann über die verschiedenen Saccharate des Calciums publicirte. Nach den Versuchen dieses Forschers soll aus einer Lösung von 1 Mol. Aetzkalk in einer aus 1 Mol. Rohrzucker bereiteten 6 — 12 procentigen Zuckerlösung durch Fällung mit Alkohol ausschliesslich Monocalciumsaccharat $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot CaO + 2H^2O$ erhalten werden.

Die Darstellung des Monocalciumsaccharats geschah nach den Angaben von E. von Lippmann und nach denen von Peligot, jedoch wurde ein einheitliches, der Formel $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot CaO$ entsprechendes Saccharat nur nach der Vorschrift des letzteren Forschers erzielt.

Nach E. von Lippmann wurden in eine Lösung von 30 g Rohrzucker in 470 g Wasser bei mittlerer Temperatur 4,9 g Calciumoxyd als feinstes, frisch ausgeglühtes Pulver unter fortwährendem Schütteln eingetragen und die erzielte Lösung hierauf von der sehr geringen Menge Ungelöstem abfiltrirt. Zwei der auf diese Weise bereiteteten Lösungen (A und B) wurden hierauf sofort mit Alkohol gefällt, eine dritte (C) erst nach 12stündigem Stehen mit Alkohol versetzt und eine vierte (D) mit Alkohol geschichtet. In letzterem Falle erfolgte die Ausscheidung des Saccharats erst nach Verlauf von 3 — 4 Wochen, wogegen in den drei übrigen Lösungen sofort eine sehr reichliche Abscheidung eines weissen Niederschlags stattfand. Die Niederschläge wurden mittelst Saugpumpe bei möglichstem Luftabschluss von Mutterlauge befreit, mit mässig verdünntem Alkohol gewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrock-

net. Die anfänglich rein weissen, pulverigen Präparate verwandelten sich hierbei zunächst in eine durchsichtige Gallerte, welche allmälig zu einer hornartigen, zerreiblichen Masse eintrocknete. Nach dem Zerreiben resultirte schliesslich ein weisses, in Wasser vollkommen lösliches Pulver, welches bei 100—110° C. nur noch wenig an Gewicht verlor, dagegen eine blass-gelbliche Färbung annahm. Die Präparate der verschiedenen Darstellungen zeigten hierbei keine wesentlichen Unterschiede.

Die Analysen der bei 100—110° getrockneten Präparate lieferten folgende Zahlen:

A. 0,1010 g Substanz lieferten beim directen Glühen 0,0205 g CaO,
0,200 g „ „ „ „ „ 0,04028 g CaO.
B. 0,1882 g „ gaben, als Calciumoxalat gefällt, 0,0956 g CaO.
C. 0,1678 g „ „ „ „ „ 0,0310 g CaO.
D. 0,4554 g „ „ „ „ „ 0,0952 g CaO.

	A.		B.	C.	D.
CaO	20,18	20,14	19,58	18,47	20,90.

Diese Werthe stehen nicht im Einklang mit den Angaben von E. von Lippmann, welcher durch Alkoholfällung unter den obwaltenden Bedingungen ein Saccharat mit 14,14 Proc. CaO, entsprechend der Formel $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot CaO$, welche 14,07 Proc. CaO verlangt, erhielt, dagegen stimmen dieselben mit den von Soubeiran ermittelten (20,10 Proc. CaO) und den von Brendecke gefundenen (18,5 Proc. CaO) annähernd überein. Das gewonnene Saccharat wurde somit nicht als ein Monocalciumsaccharat, sondern wenn man die Ansicht letzterer Chemiker acceptirt, als ein $^2/_3$-Calciumsaccharat: $2C^{12}H^{22}O^{11} + 3CaO$, anzusprechen sein. Eine derartige Verbindung würde 19,72 Proc. CaO verlangen. Da jedoch, wie einige weitere Versuche lehrten, die Zusammensetzung dieses unter stets gleichen Bedingungen dargestellten Saccharats keine ganz constante war, so drängt sich die Vermuthung auf, dass die analysirten Verbindungen vielleicht gar nicht als chemische Individuen, sondern vielleicht nur als Gemenge mehrerer Calciumsaccharate anzusehen sind, wie dies bereits von Peligot hervorgehoben wurde.

Günstiger gestalteten sich die gewonnenen Resultate, als die Darstellung des Calciumsaccharates nach den Angaben Peligot's zur Ausführung gelangten, d. h. die Alkoholfällung bei Gegenwart von überschüssigem Rohrzucker vorgenommen wurde. Zu diesem Zwecke wurde die Zuckermenge von 30 g auf 45 g erhöht (für

4,9 g CaO), sonst aber in der im Vorstehenden erörterten Weise verfahren. Bei directer Alkoholfällung schied sich aus der klaren Lösung ein Saccharat ab, welches weder in seinem Aeusseren, noch in seinem Verhalten Verschiedenheiten von den nach obigen Angaben dargestellten Präparaten zeigte. Die Analyse des bei 100—110 ⁰ C. getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen.

1) 0,2074 g Substanz lieferten, als Calciumoxalat gefällt, 0,0290 g CaO.

2) 0,1890 g Substanz ergaben, unter Zusatz von Kaliumdichromat verbrannt, 0,2484 g CO^2 und 0,100 g H^2O.

	Gefunden	Berechnet für $C^{12}H^{22}O^{11}.CaO$
CaO	13,98	14,07
C	35,84	36,18
H	5,87	5,53.

Aus den vorstehenden analytischen Daten geht hervor, dass nach den Angaben Peligot's thatsächlich ein Saccharat erhalten wird, dessen Zusammensetzung der Formel eines Monocalciumsaccharats entspricht, d. h. einer Verbindung, welche nach dem Trocknen bei 100—110 ⁰ C. als ein Additionsproduct gleicher Molecüle Rohrzucker und Calciumoxyd erscheint.

Da jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass der analysirten Verbindung die Formel $C^{12}H^{20}CaO^{11} + H^2O$, welche die gleiche procentische Zusammensetzung wie ein Körper der Formel $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot CaO$ besitzt, zuertheilt werden muss, so wurden Proben derselben bei 120 ⁰ C. und bei 150 ⁰ C. getrocknet und dann nochmals analysirt.

0,409 g der bei bei 100 ⁰ bis zum constanten Gewichte getrockneten Verbindung verloren bei 120 ⁰ C. noch 0,008 g an Gewicht = 1,95 Proc. Die restirenden 0,401 g ergaben 0,060 g CaO = 14,96 Proc.

Die von Benedickt aufgestellte Formel $C^{12}H^{20}CaO^{11} + H^2O$ würde verlangen 4,5 Proc. H^2O, das wasserfreie Saccharat $C^{12}H^{20}CaO^{11}$ dagegen 14,72 Proc. CaO. Da das analysirte Präparat nach dem Trocknen bei 120 ⁰ bereits eine intensiv gelbe Farbe angenommen hatte, so gewinnt es den Anschein, als ob der beobachtete Gewichtsverlust von 1,95 Proc. nicht durch eliminirtes Krystallwasser, sondern durch eine bereits eingetretene Caramelisirung bedingt ist. Eine derartige Zersetzung war ohne Zweifel bei dem Trocknen bei

150° C. eingetreten, wobei eine braune caramelartige Masse resultirte, deren Gehalt an CaO 18,44 Proc. betrug. Unter Berücksichtigung letzteren Verhaltens und in Erwägung der bei der Analyse des Baryumsaccharats gewonnenen Zahlen, kann daher wohl angenommen werden, dass auch in dem Monocalciumsaccharat ein Additionsproduct des Rohrzuckers vorliegt, dem nach dem Trocknen bei 100—110° C. die Formel $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot CaO$ zukommt.

2. Tricalciumsaccharat.

Das Tricalciumsaccharat wurde nach den Angaben von Peligot durch Kochen der wässerigen Lösung des Monocalciumsaccharats gewonnen. Die ausgeschiedene breiartige Masse wurde durch Absaugen mit der Saugpumpe und durch Auswaschen mit heissem Wasser von der Mutterlauge befreit und hierauf über Schwefelsäure getrocknet. Hierbei resultirte zunächst, ähnlich wie bei dem Monocalciumsaccharate, eine durchscheinende Gallerte, die sich allmälig in eine zerreibliche hornartige Masse verwandelte. Das getrocknete und zerriebene Tricalciumsaccharat bildete ein weisses, in kaltem und in heissem Wasser nur wenig lösliches Pulver.

Die Analysen des bei 100—110° C. getrockneten Saccharats ergaben folgende Zahlen:

1) 0,1871 g Substanz lieferten 0,0611 g CaO.
2) 0,1132 g „ „ 0,0370 g CaO.
3) 0,3718 g „ „ 0,1182 g CaO.
4) 0,174 g „ „ , unter Zusatz von Kaliumdichromat verbrannt, 0,1788 g CO^2 und 0,0704 g H^2O.

In Procenten:

	Gefunden				Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	$C^{12}H^{21}O^{11} \cdot 3CaO$
CaO	32,65	32,68	31,79	—	32,94
C	—	—	—	28,02	28,24
H	—	—	—	4,49	4,31.

Aus diesen Daten geht hervor, dass die analysirte Verbindung, in Uebereinstimmung mit den Angaben von Peligot, Daniell und E. von Lippmann, als ein Tricalciumsaccharat der Formel $C^{12}H^{22}O^{11} + 3CaO$ anzusprechen ist, d. h. als ein Additionsproduct von einem Molecül Rohrzucker mit drei Molecülen Calciumoxyd.

Bleisaccharat.

Das Bleisaccharat ist im Verein mit dem Calcium- und Baryumsaccharat schon von Peligot untersucht worden; später beschäftigten sich auch Soubeiran und Mulder mit der Darstellung und der Analyse dieser Verbindung.

Peligot[1] stellte für das Bleisaccharat die Formel $C^{12}H^{18}Pb^2O^{11}$ oder $C^{12}H^{18}O^9 \cdot 2PbO$ auf, wogegen Berzelius,[2] geleitet von der Ansicht, dass die von Peligot untersuchte Verbindung in Folge des Trocknens bei 170° C. bereits caramelisirten Zucker enthalten habe, jener Verbindung die Formel $C^{12}H^{20}O^{10} \cdot 2PbO$ ertheilte. Peligot suchte indessen nachzuweisen, dass die bei 170° C. getrocknete Verbindung dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie nach dem Trocknen bei 100°, 106°, 130° C. Die gelbe Färbung, welche das Bleisaccharat beim Trocknen annimmt, rührt nach Ansicht dieses Forschers nur von Spuren gebildeten Caramels her, da sich der Zucker daraus unverändert wieder isoliren lässt.

Peligot ermittelte folgende Werthe

bei	100°	100°	106°	170° getrocknet
C	19,0	19,0	19,0	19,0
H	2,7	2,6	2,6	2,5
PbO	59,0	59,1	59,1	59,3.

In Uebereinstimmung hiermit fand Soubeiran

PbO 59,5 59,0 58,5,

während Mulder bei der Analyse der bei 100 und 150° getrockneten Verbindung folgende Daten erzielte:

	100°	150°
C	18,5	19,15
H	2,69	2,50
PbO	57,15	59,19.

Die analytischen Werthe, welche von Peligot, Soubeiran und Mulder für das Bleisaccharat ermittelt wurden, zeichnen sich durch eine bemerkenswerthe Uebereinstimmung aus, namentlich wenn man erwägt, dass es sich hierbei um Präparate handelt, welche nach drei, von einander sehr abweichenden Bereitungsweisen gewonnen wurden. Nicht minder muss es auffallen, dass die im Mittel gefundenen analytischen Werthe das Bleisaccharat mehr als ein

---

1) Journ. f. pract. Chem. 17, 183.

2) Berzelius Jahresb. 19, 443.

Substitutionsproduct, als ein Additionsproduct des Rohrzuckers kennzeichnen:

	$C^{12}H^{18}Pb^{2}O^{11}$	$C^{12}H^{22}O^{11} \cdot 2PbO$	
	Berechnet		Im Mittel gefunden
C	19,10	18,27	19,0
H	2,38	2,78	2,6
PbO	59,42	56,60	59,1.

Bei der Neudarstellung des Bleisaccharats gelangten die Methoden von Soubeiran und von Peligot mit kleinen Aenderungen zur Anwendung:

A. (Soubeiran) 500 g Monocalciumsaccharatlösung (aus 50 g Zucker, 480 g Wasser und 8 g Calciumoxyd bereitet) wurde bis nahe zum Kochen erhitzt und alsdann mit einer heissen Lösung von 55,5 g Bleiacetat in circa 80 g Wasser gemischt. Der gebildete körnig-krystallinische Niederschlag wurde sodann mittelst Saugpumpe von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Mischt man obige Lösungen kalt mit einander, so entsteht nur ein sehr geringer Niederschlag.

Das auf diese Weise gewonnene Präparat bildet ein weisses, schweres, krystallinisches Pulver, welches sich weder in kaltem, noch in warmem Wasser, dagegen leicht in Essigsäure und in Salpetersäure löst. An der Luft nimmt das Präparat leicht Kohlensäure auf.

Die Analysen des bei 100° getrockneten Präparats lieferten folgende Daten:

1) 0,3918 g Substanz ergaben 0,2908 g $PbSO^4$
1) 0,2438 g „ „ 0,1924 g „
3) 0,1726 g „ „ 0,1380 g „
4) 0,2270 g „ „ 0,1588 g CO^2 und 0,0604 g H^2O
5) 0,2512 g „ „ 0,1758 g CO^2 und 0,0668 g H^2O.

In Procenten:

	1.	2.	3.	4.	5.
PbO	58,11	58,08	58,8	—	—
C	—	—	—	19,07	19,08
H	—	—	—	2,90	2,90.

B. Ein Präparat von annähernd der gleichen Zusammensetzung wie das im Vorstehenden beschriebene, nach A. bereitete, wurde auch erhalten durch Mischen der wässerigen Lösungen von je ein

Mol. Bleiacetat und Monocalciumsaccharat und Fällen der Mischung mittelst Alkohol.

Die Analysen zweier derartiger Präparate lieferten nach dem Trocknen bei 100—110° C. die folgenden Zahlen:

1) 0,3155 g Substanz ergaben 0,2535 g $PbSO^4$
2) 0,566 g „ „ 0,455 g „
3) 0,5157 g „ „ 0,4075 g „
4) 0,4882 g „ „ 0,3833 g „
5) 0,3484 g „ „ 0,2403 g CO^2 und 0,0857 g H^2O.

In Procenten;

	1.	2.	3.	4.	5.
PbO	59,11	59,15	58,13	57,76	—
C	—	—	—	—	18,81
H	—	—	—	—	2,73.

Die Analysen 1 und 2, sowie 3, 4 und 5 sind je von demselben Präparate ausgeführt worden.

C. Wesentlich anders gestaltet sich die Zusammensetzung des erzielten Bleisaccharats, wenn die wässerigen Lösungen von 1 Mol. Dicalciumsaccharat und 2 Mol. Bleiacetat mit einander gemischt werden und die Mischung alsdann mit Alkohol gefällt wird.

Die Analysen eines auf diese Weise dargestellten Präparats ergaben, nach dem Trocknen desselben bei 100—110°, folgende Zahlen:

	1.	2.	3.
PbO	62,10	62,22	61,93.

D. Ein weiterer Versuch der Darstellung des Bleisaccharats gelangte derartig zur Ausführung, dass eine Lösung von 45 g Bleiacetat und 60 g Zucker in 400 g Wasser mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und die Mischung alsdann gut verschlossen der Ruhe überlassen wurde. Aus der anfangs vollständig klaren Lösung setzten sich nach Verlauf einiger Tage warzenförmige Krystalle ab, welche leicht von der Mutterlauge mittelst Saugpumpe getrennt werden konnten. Die Zusammensetzung dieses Saccharats scheint jedoch keine constante zu sein, wenigstens wurden bei der Analyse zweier, auf diese Weise dargestellter Präparate abweichende Werthe gefunden:

Nr. I	52,14	51,57	Proc. PbO
„ II	47,3	47,9	„ „

Aus den vorstehenden Daten geht zunächst hervor, dass nur nach Methode A und B Bleisaccharate von annähernd gleicher und constanter Zusammensetzung erhalten werden, wogegen nach den Darstellungsmethoden C und D nur Präparate von wechselnder Zusammensetzung resultirten. Fasst man die ersteren Saccharate ins Auge, so muss es überraschen, dass in beiden Fällen durch Wechselwirkung von Monocalciumsaccharat und Bleiacetat im molecularen Verhältnisse nicht ein Monobleisaccharat, sondern ein Dibleisaccharat gebildet wird, durch Wechselwirkung von Dicalciumsaccharat und Bleiacetat dagegen eine Verbindung von noch höherem Bleigehalt, als derselbe einem Dibleisaccharat zukommt, resultirt. Ferner nähern sich eigenthümlicher Weise die von den Präparaten A und B erhaltenen analytischen Werthe mehr denen, welche ein Dibleisubstitutionsproduct des Rohrzuckers erfordert, als denen, welche von einem Dibleioxydadditionsproducte verlangt werden:

	Berechnet für		Gefunden im Mittel
	$C^{12}H^{18}Pb^{2}O^{11}$	$C^{12}H^{22}O^{11} \cdot 2PbO$	
PbO	59,42	56,60	58,45
C	19,10	18,27	18,99
H	2,38	2,79	2,80.

Nach diesen Daten würden die analysirten Präparate, ebenso wie die seiner Zeit von Peligot, Soubeiran und Mulder dargestellten, welche in ihrer Zusammensetzung mit obigen Werthen im Einklang stehen, als Substitutionsproducte des Rohrzuckers anzusprechen sein, wenn hiermit die Bildungsweise derselben aus Monocalciumsaccharat, einem Additionsproducte gleicher Molecüle Rohrzucker und Calciumoxyd ohne Weiteres in Einklang zu bringen wäre. In wie weit es wahrscheinlich ist, dass bei der Bildung obiger Bleisaccharate aus Monocalciumsaccharat: $C^{12}H^{22}O^{11} \cdot CaO$, gleichzeitig Substitution und Addition von Blei, bezüglich Bleioxyd stattgefunden haben kann, mag dahingestellt bleiben, da für eine derartige Annahme vorläufig genügende Anhaltspunkte fehlen. Ein derartiges Saccharat: $C^{12}H^{20}PbO^{11} \cdot PbO$, würde verlangen:

PbO	58,0
C	18,70
H	2,60.

Die Deutung der analytischen Daten wird bei der Mannigfaltigkeit, in der die organischen Bleisalze, in Folge Bildung basischer Verbindungen, meist existiren, in dem vorliegenden Falle noch durch

den Umstand erschwert, dass es nur schwierig gelingt, das Bleisaccharat vollständig von Kalk zu befreien und dasselbe vollständig vor der Einwirkung der Kohlensäure der Luft zu schützen.

Versuche, die chemische Natur des Bleisaccharats durch Einwirkung von Jodaethyl klarzustellen, waren nur von negativem Erfolg begleitet.

Aluminiumsaccharat.

Ueber das Verhalten des Aluminiumhydroxyds gegen Zucker findet sich nur eine Notiz von Ramsey (Gmelin, org. Chemie) in der Literatur vor, nach welcher diese Verbindung sich in Zuckerwasser nur sehr wenig lösen soll. In Anschluss an die Versuche über das Eisensaccharat (s. folgende Abhandlung [1]) wurde das Verhalten des Aluminiumhydroxyds gegen Rohrzucker einer erneuten Prüfung unterworfen.

Die Darstellung eines Aluminiumsaccharats wurde zunächst nach Analogie der des Eisensaccharats, unter Anwendung von Aluminiumsulfat, versucht, jedoch ohne wesentlichen Erfolg. Sodann wurde frisch gefälltes, reines Aluminiumhydroxyd direct in eine 10 proc. Zuckerlösung eingetragen und damit einige Tage, unter zeitweiligem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur, in Berührung gelassen. Die eine Hälfte dieser Mischung wurde hierauf filtrirt und das klare Filtrat nach dem Eindampfen und Verpuffen mit Salpeter auf Aluminium geprüft, die andere Hälfte dagegen mit dem suspendirten Aluminiumhydroxyd zur Syrupconsistenz eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung dann, wie oben erwähnt, auf Aluminium geprüft. In beiden Fällen waren nur sehr geringe Mengen von Aluminiumhydroxyd in Lösung gegangen. Das Resultat blieb auch im Wesentlichen das gleiche, als bei obigen Versuchen der Mischung von Aluminiumhydroxyd und Zuckerlösung ein geringer Zusatz von Normal-Kalilauge gemacht wurde.

Chromsaccharat.

In ähnlicher Weise wie das Aluminiumhydroxyd wurde auch das Chromhydroxyd auf seine Löslichkeit in Rohrzuckerlösung geprüft. Die bezüglichen Versuche lehrten, dass auch das Chromhydroxyd in geringer Menge in Rohrzuckerlösung löslich ist, und zwar wird die

1) Erscheint in einem der nächsten Hefte dieses Archivs. E. S.

Löslichkeit durch Zusatz einer geringen Menge von Normal-Kalilauge etwas erhöht. Immerhin ist die Menge des Chromhydroxyds, welche Rohrzuckerlösung aufzulösen vermag, wesentlich geringer als die, welche von dem Eisenhydroxyd unter den gleichen Bedingungen aufgenommen wird.

Mittheilung aus dem Pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

Verhalten von Quecksilberchlorid gegen Ammonbicarbonat.

Von K. Thümmel in Breslau.

Neuerdings scheint mehrfach im Handel ein nach dem Ammoniakverfahren dargestelltes Natriumbicarbonat ($NaCl + NH^4HCO^3 = NH^4Cl + NaHCO^3$) vorzukommen, weshalb die Prüfung des Salzes auf Ammoniak unerlässlich ist. Die Präparate sind fast völlig chlorfrei, besitzen jedoch einen unangenehmen, kratzenden Geschmack. Untersucht und zu den nachstehenden Versuchen benutzt wurde ein käufliches Natriumbicarbonat, welches etwas über 10 Proc. primäres Ammoncarbonat enthielt.

Ph. Germ. II. lässt zur Untersuchung von Natriumbicarbonat auf Ammoniak das Salz mit Natronlauge erwärmen, wobei kein Ammoniakgeruch wahrgenommen werden soll. Auch erhitzt man das Salz trocken im Reagircylinder. Bei einem Gehalt an NH^4HCO^3 von 1 Proc. und darüber genügt in beiden Fällen die Nase, bei geringerem Gehalt ist der Nachweis des Ammoniaks durch den Geruch jedoch unsicher oder lässt uns ganz im Stich. Auch die Salmiaknebel reichen nicht weiter. Weit empfindlicher ist dagegen das allbekannte Reagens Quecksilberchlorid, es gelingt damit, einen Gehalt von 0,1 Proc. NH^4HCO^3 in einer Natriumbicarbonatlösung (1 : 15) unzweifelhaft nachzuweisen.

Da die Ph. Germ. II. bei Prüfung von Natriumbicarbonat (auf Monocarbonat) ohnedies Quecksilberchlorid verwendet, so liessen sich beide Untersuchungen in einer Operation abthun. Quecksilberchlorid giebt in der Lösung eines mit 0,5 Proc. und aufwärts durch NH^4HCO^3 verunreinigten Salzes sofort einen flockigen, weissen Niederschlag, der beim Stehen etwas gelblich wird und gewaschen

oder ungewaschen, bald oder später abfiltrirt, eine hellgelbe Farbe besitzt. Geht der Ammongehalt des Natriumbicarbonats unter 0,5 Proc. NH^4HCO^3 hinab, so giebt Quecksilberchlorid im ersten Augenblick nur eine weissliche Trübung, allein sehr bald scheidet sich auch hier der flockige, weisse Niederschlag ab. Insofern ist also diese Reaction mit der weisslichen Trübung der Biltz'schen Prüfung, bei welcher bekanntlich kein weisser Niederschlag entsteht, nicht zu verwechseln. Sobald das Reagens ($HgCl^2$) nicht im Ueberschuss zugegeben wird, d. h. nicht mehr als zur Zersetzung des Ammoncarbonats nöthig ist, so geht fast die ganze Menge des Quecksilbers in den Niederschlag über, Schwefelwasserstoff ruft im Filtrat nur eine geringe Dunkelfärbung hervor.

In etwas anderer Weise verläuft die Reaction bei Anwendung von reinem primären Ammoncarbonat. Zwar entwickelt sich hier wie da auf Zusatz von Quecksilberchlorid lebhaft Kohlensäure, doch findet sich ohne überschüssig zugesetztes Quecksilberchlorid eine erhebliche Menge Quecksilber im Filtrat. Auch dieser Niederschlag aus NH^4HCO^3 ist dem aus ammonhaltigem Natriumbicarbonat äusserlich fast völlig gleich, er wird, ausgewaschen oder nicht, beim Trocknen gelb. Beim raschen Erhitzen im Röhrchen sublimirt hier wie dort Quecksilberchlorür und metallisches Quecksilber unter Ammoniak- und Stickstoffentwicklung, beim langsamen Erhitzen bleibt bei 180—200° ein rothes Pulver zurück, das nach Mitscherlich aus Quecksilberchlorid — Stickstoffquecksilber besteht.

$$6\,NH^2HgCl = 2\,NH^3 + \underbrace{NH^2HgCl\,.\,NH^4Cl}_{\text{Schmelzbares Präcipitat.}} + \underbrace{2\,HgCl^2\,.\,N^2Hg^3}_{\text{Mitscherlichs rother Körper.}}$$

Da weiter beide vorher bezeichneten Niederschläge beim Erhitzen nicht schmelzen, so sind sie dem officinellen Hydr. praec. alb. $= NH^2HgCl$ ähnlich. Beide unterscheiden sich jedoch wesentlich von letzterem beim Behandeln mit Wasser. Wird weisses Präcipitat mit Wasser gekocht, so entwickelt sich reichlich Ammoniak und im Rückstande bleibt ein schweres, gelbes Pulver, das dem Licht ausgesetzt, ebenso wie weisses Präcipitat, unveränderlich ist. Kane [1] hat dies gelbe Pulver als Quecksilberoxyd-Quecksilberammoniumchlorid $= HgO + NH^2HgCl$ [2]) zusammengesetzt gefunden, wenn

1) Poggendorff Annalen, Bd. 48. S. 182.

2) Krug (Archiv d. Pharm. 1845. Bd. 92. Heft 1. S. 10) nennt die Verbindung „Amioxychlorid“.

auch seine analytischen Angaben nicht ganz mit dieser Formel übereinstimmen. Ein durch 1½ stündiges Kochen von NH^2HgCl mit Wasser erhaltenes Kane'sches gelbes Pulver gab folgende analytische Resultate: 1,3662 g Substanz gaben 1,3382 g HgS und 0,2562 g Pt, und 1,2682 g Substanz 1,2458 g HgS und 0,4886 g AgCl, mithin Zusammensetzung $(HgO . NH^2HgCl)^6 + HgCl^2$. (Das Resultat dieses Versuchs würde Krug's Behauptung unterstützen s. u.)

Werden dagegen die aus ammonhaltigem Natriumbicarbonat und aus primärem Ammoncarbonat mit Quecksilberchlorid erhaltenen Niederschläge mit Wasser gekocht, so färben sie sich wohl etwas lebhafter gelb, allein es entwickelt sich hierbei kein Ammoniak. Ebenso sind die beiden Niederschläge lichtempfindlich und werden auch schon im zerstreuten Licht bald grau. Da die Zusammensetzung dieser Niederschläge noch nicht ermittelt ist, so gestatte ich mir deren analytische Ergebnisse anzufügen.

Versucht man die quantitative Bestimmung des Stickstoffs nach Varrentrap und Will (Natronkalk), so erhält man kein Ammoniak, sondern Stickstoff. Auch die Austreibung des Ammoniaks durch Aetzalkalien gelingt bei Gegenwart von Quecksilber bekanntlich unvollständig. Man muss stundenlang kochen und doch bleiben kleine Mengen Ammoniak im Rückstande. Deshalb fällt man entweder den Stickstoff als Platinsalmiak und berechnet ihn aus dem reducirten Platin, oder man entfernt aus der salzsauren Lösung der Präcipitate das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff, kocht das Filtrat mit Alkalilauge und fängt das entweichende Ammoniak in titrirter Säure auf.

Präcipitat I, erhalten aus Natriumbicarbonat, welches 10 Proc. NH^4HCO^3 enthielt, ergab bei der Analyse:

a.	0,8300 g	Substanz	= 0,8141 g HgS	und	0,3649 g AgCl,
	0,9636 g	„	= 0,9550 g „	„	1,85 ccm Norm. HCl,
b.	0,8768 g	„	= 0,8579 g „	„	0,3993 g AgCl,
	0,8052 g	„	= 0,7921 g „	„	0,1568 g Pt.

	a.	b.	Atomverh.
Hg	84,99 Proc.	84,56 Proc.	4
Cl	10,95 „	11,35 „	3
N	2,68 „	2,78 „	2
O, H und Verlust	1,38 „	1,33	
	100,00	100,00	

Präcipitat II, aus primärem Ammoncarbonat erhalten und zwar so, dass dies gegen Quecksilberchlorid etwas vorwaltete.[1]

a. 1,0420 g Substanz = 0,9974 g HgS und 0,6060 g AgCl,
   2,5447 g „ = 4,4 ccm Norm. H^2SO^4,
b. 1,2882 g „ = 1,2251 g HgS und 0,7325 g AgCl,
   1,6479 g „ = 1,5732 g „ „ 0,3096 g Pt.

	a.	b.	Atomverh.
Hg	82,51 Proc.	82,11 Proc.	2
Cl	14,49 „	14,18 „	2
N	2,42 „	2,67 „	1
O, H und Verlust	0,58 „	1,04 „	

Duflos[2] giebt an, dass das Gelbwerden des weissen Präcipitats beim Auswaschen auf einer Zersetzung desselben in Quecksilberoxyd und Mitscherlichs rothen Körper = $HgO + 2HgCl^2 . N^2Hg^3$ beruhe. Krug hingegen meint, dass dies infolge einer Quecksilberoxchloridbildung entstehe und behauptet weiter, dass das mit Wasser angeschlemmte officinelle Präcipitat, welches man mit Kohlensäure behandelt hat, die gelbe Farbe einem Gehalt an Kane's gelbem Pulver = $HgO . NH^2HgCl$ verdanke. Allerdings wird NH^2HgCl in einem Strome von Kohlensäure, nicht von Luft, gelb, ebenso findet man in dem Filtrat (dem zum Anschlemmen gebrauchten Wasser) kleine Mengen Ammoniak, als ob NH^2HgCl mit Wasser gekocht wäre. Ich wage jedoch z. Z. nicht Krug's Meinung in dem bezeichneten Falle beizutreten. Jedenfalls erscheint die Angabe von Krug wahrscheinlicher zu sein, als diejenige von Duflos. Ferner hat Krug nachgewiesen, dass Quecksilberoxychloride,[3] mit Salmiaklösung kalt behandelt, in weisses schmelzbares Präcipitat übergehen, etwa nach der Gleichung

---

1) Krug (Archiv d. Pharm. 1845. Bd. 92. Heft 1) macht darauf aufmerksam, dass die durch Quecksilberchlorid in einer $NH^4NH^2CO^2$-Lösung entstehenden Niederschläge ihre Zusammensetzung bei längerm oder kürzerm Stehen in der Flüssigkeit ändern. Präcipitat IIa hatte eine halbe, Präcipitat IIb zwei Stunden unfiltrirt gestanden, in beiden Filtraten schied sich beim weitern Stehen eine geringe Menge eines weissen Pulvers ab, das nach Krug schmelzbares Präcipitat, $NH^2HgCl . NH^4Cl$, ist.

2) Duflos chemisches Apothekerbuch 1880. S. 804.

3) Krug kann auf Grund seiner mitgetheilten Bereitungsweise kein „dreifach basisches Quecksilberchlorid“ vor sich gehabt haben.

$$\underbrace{3\,HgO \cdot HgCl^2}_{\text{Quecksilbertri-oxychlorid}} + 6\,NH^4Cl = 3\,(NH^2HgCl \cdot NH^4Cl) + 3\,H^2O + HgCl^2.$$

Die überstehende Flüssigkeit enthält Quecksilber und reagirt durch vorhandenes Quecksilberchlorid schwach sauer. Diese Umsetzung findet nicht oder nicht vollständig statt, sobald Kane's gelbes Pulver, $HgO \cdot NH^2HgCl$ mit Salmiaklösung macerirt wird, auch bei längerer Behandlung bleibt das Pulver gelb, ebenso wie wenn gefälltes Quecksilberoxyd und offic. weisses Präcipitat auf Salmiaklösung einwirken. Diese Reaction, die Umsetzung der unschmelzbaren, gelben oder gelblichweissen Präcipitate I und II durch Salmiaklösung in weisses schmelzbares Präcipitat (die mit Wasser gekochten Niederschläge verhalten sich ebenso), ebenso die Empfindlichkeit von Präcipitat I und II gegen Licht (gelbes Quecksilbertrioxychlorid, $3\,HgO \cdot HgCl^2$, wird im zerstreuten Licht sehr bald schwarz) zeigen, dass die aus primärem Ammoncarbonat mit Quecksilberchlorid erhaltenen Niederschläge Verbindungen sind von Quecksilberoxychlorid mit Quecksilberammoniumchlorid. Anderseits enthält das durch Kochen mit Wasser aus weissem Präcipitat resultirende „Kane'sche gelbe Pulver" kein Quecksilberoxychlorid, sondern Quecksilberoxyd. Hiernach wäre das untersuchte Präcipitat I aus ammonhaltigem Natriumbicarbonat annähernd $= 3\,HgO \cdot HgCl^2 + NH^2HgCl$.

	Berechnet.	Gefunden.
Hg . . .	83.14 Proc. . . .	84,77 Proc.
Cl . . .	11,06 „ . . .	11,15 „
N . . .	2,90 „ . . .	2,73 „
O . . .	2,49 „ . . .	0,94 „ [1]
H . . .	0,41 „ . . .	0,41 „
	100,00	100,00

Präcipitat II aus reinem primärem Ammoncarbonat ist dann $= HgO \cdot HgCl^2 + 2\,NH^2HgCl$ zusammengesetzt, und das Verhalten von NH^4HCO^3 gegen Quecksilberchlorid wäre sonach demjenigen der Alkalibicarbonate hinsichtlich ihrer Bildung von Oxychloriden analog, soweit die gleichzeitige Entstehung von NH^2HgCl nicht in Betracht kommt.

---

1) O und H sind aus dem Verlust berechnet.

Einwirkung mehratomiger Alkohole auf Mischungen von Borsäure- und Natriumbicarbonatlösungen.

Von Dr. Carl Jehn.

Vor Kurzem berichtete R. Sulzer unter Hinweis auf die Eigenschaft des Glycerins, Boraxlösungen saure Reaction zu verleihen,[1] dass dieselbe Eigenschaft auch dem Honig zukomme. Lösungen von Borax oder Borsäure und solche von Natriumbicarbonat reagirten nicht auf einander, wohl aber nach Zusatz von etwas Honig oder Glycerin. Rohrzucker und Milchzucker bewirkten jedoch keine Reaction. Bei der Prüfung der Sulzer'schen Mittheilung erhielt ich nachstehende Resultate. Ich arbeitete mit in der Kälte gesättigten Lösungen von Borsäure, Borax, Natriumbicarbonat und Natriumcarbonat. Von diesen wurden gleiche Volumina durch mehrmaliges Umkehren des Reagircylinders vorsichtig gemischt, dann wurde der die Reaction angeblich hervorrufende Körper hinzugefügt, die Mischung wurde vorgenommen und die eventuell eintretende Entwickelung von Kohlensäure beobachtet.

Der zur Prüfung benutzte gereinigte Honig wurde vorher durch Zusatz einer Spur Ammoniak vorsichtig neutralisirt.

Es ergab sich:

1. Lösungen von Borsäure und Natriumbicarbonat reagirten nicht auf einander, wohl aber auf Zusatz von Glycerin oder Honig.

2. Lösungen von Borsäure und Natriumcarbonat reagirten nicht auf einander, auch nicht auf Zusatz von Glycerin oder Mel depuratum.

3. Lösungen von Borax und Natriumbicarbonat sind unter sich ohne Reaction, reagiren jedoch auf Zusatz von Glycerin oder Honig.

Lösungen von Borax und Natriumcarbonat reagiren nicht, auch nicht auf Zusatz von Glycerin oder Honig.

In Uebereinstimmung mit Sulzer fand ich, dass Rohr- und Milchzucker die Reaction zwischen Borsäure und Natriumbicarbonat nicht hervorriefen, während dies beim Traubenzucker der Fall war. Dem Gehalte an Traubenzucker (Glukose) verdankt auch der Honig zweifelsohne seine Reactionsfähigkeit. Die betreffenden Zuckerarten wurden in concentrirter Lösung hinzugefügt. Es wurde also die

1) D. Amer. Apoth. Ztg. 1886. S. 596.

Reaction hervorgerufen durch einen dreiatomigen Alkohol (das Glycerin) und durch den Aldehyd eines sechsatomigen Alkohols, da bekanntlich die Glukose als der Aldehyd des Mannits, in welchen er durch nascirenden Wasserstoff übergeführt werden kann, zu betrachten ist. Es stiess mir hierbei der Gedanke auf, ob nicht noch andere mehratomige Alkohole und event. die zugehörigen Aldehyde im Stande sein möchten, obige Reaction hervorzurufen. Als nächstliegender mehratomiger Alkohol musste der Mannit erscheinen, ein sechsatomiger Alkohol der Formel $C^6H^8(OH)^6$, welcher leicht aus der officinellen Manna dargestellt wurde.

Es ergab sich, dass auch Mannit bewirkte, dass die Lösungen von Borsäure und Natriumbicarbonat in Reaction traten, wohingegen allerdings bei den Lösungen von Borax und Natriumbicarbonat, bei denen Glycerin, Honig und Traubenzucker eine Reaction hervorriefen, dies hier nicht beobachtet wurde.

Eine Verallgemeinerung der Reaction lag nun nahe und es kamen hier beispielsweise Erythrit $C^4H^6(OH)^4$, Dulcit $C^6H^8(OH)^6$ und der analog zusammengesetzte Sorbit in Frage. Diese Alkohole sind jedoch im Handel so theuer, beispielsweise kostet ein Gramm Dulcit 4 Mark, während Sorbit noch ungleich theurer ist, dass ich die Prüfung auf den Erythrit beschränkte. Derselbe verhält sich ebenso, wie der Mannit.

Wodurch diese Einwirkung der mehratomigen Alkohole (und eventuell ihrer Aldehyde, in welcher Richtung weitere Versuche anzustellen sind) sich erklären lässt, muss noch näher erforscht werden. Auch stellen sich noch andere Fragen zur Beantwortung, so z. B. ob nur solche mehratomige Alkohole der Reaction fähig sind, resp. die Reaction hervorzurufen geeignet erscheinen, welche sich wie die oben erwähnten von Kohlenwasserstoffen der Formel $C^n H^{2n+2}$ ableiten und soviel Hydroxylgruppen enthalten, als sie Kohlenstoffatome haben, oder ob auch andere mehratomige Alkohole, wie z. B. der Quercit oder der Pinit, beide der Formel $C^6H^{12}O^5$ resp. $C^6H^7(OH)^5$ entsprechend, die besprochene Erscheinung bewirken können. Nach den Erfahrungen mit dem Rohrzucker und dem Milchzucker, die ja in mancher Hinsicht auch alkoholartige Eigenschaften besitzen, aber nicht so viele Hydroxylgruppen enthalten, als Kohlenstoffatome in ihrem Moleküle vorhanden sind, darf man vielleicht a priori vermuthen, dass sie nicht reagiren.

Reinigung von Abfallwasser.

Von E. Reichardt in Jena.

Abscheidung von Arsen.

Die Frage der Reinigung von Abfallwasser wird meist viel zu allgemein aufgefasst und verfolgt, während es sich in der Regel, und namentlich bei Gewerben um ganz bestimmte einzelne Verunreinigungen handelt, wie sie eben das betreffende Gewerbe mit sich führt. Wenn ich mir nun auch schon früher erlaubte, diese allgemeinen Verhältnisse zu scheiden,[1] so fehlen doch noch Versuche als Beweismittel für die Abscheidung einzelner bestimmter Stoffe, welche als Abfälle auftreten. Hierunter nimmt zweifellos das Arsen eine der wichtigsten Stellen ein, da es nicht selten bei Färberei und Gerberei, wie bei der Darstellung der Anilinfarben Verwendung findet und als Abfall in die öffentlichen Gewässer gelangt, mit stets giftiger Wirkung behaftet. Die Beseitigung desselben aus Abfallwasser ist daher behördlich zu verlangen und zu überwachen, was unbedingt Zuziehung von chemischen Sachverständigen voraussetzt, um, wo irgend möglich, eine Wiedergewinnung zu ermöglichen, mindestens eine Beseitigung an gefahrlose Orte.

Für die Scheidung des Abfallwassers lassen sich ziemlich enge Grenzen ziehen in der Wahl der zu benutzenden Mittel. Einmal muss die Abscheidung der schädlichen Verunreinigungen möglichst rasch, möglichst vollständig und möglichst billig geschehen, um so eine allgemeine Einführung zu ermöglichen, oder es sind noch werthbesitzende Stoffe vorhanden, namentlich Düngemittel, deren Erhaltung für diesen Zweck eben so dringend gefordert werden muss. Daher bewegen sich diese Abscheidungen in der Reihe der alkalischen Erden oder einiger weniger Metallsalze; unter ersteren sind Kalk und Magnesia voranzustellen, wegen der billigen Beschaffung als kohlensaure Verbindung, wie als Oxyde und Oxydhydrate.

Abscheidung des Arsens durch Kalk. Man fügt der betreffenden Mischung gelöschten Kalk bis zum schwachen Vorwalten zu, die Ablagerung und Klärung geht fast augenblicklich vor sich, so dass Zusatz und einiges Umrühren vollständig genügen, um die Verbindung in leicht abscheidbarer Form als Ablagerung am Boden zu erhalten.

---

1) Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers, 4. Aufl. S. 108; diese Zeitschrift Bd. 208 S. 1 u. f.

1 g As^2O^3 wurden in 1 Liter Wasser gelöst und von dieser Lösung je 50 ccm zur Fällung benutzt.

Der Zusatz von gelöschtem Kalke wurde unter Umrühren gegeben und alsbald abfiltrirt.

Im Filtrate wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Arsen als As^2S^3 durch Einleiten von H^2S gefällt und erhalten 0,0010 As^2S^3 = 0,000925 g As^2O^3.

1) In 50 ccm der Lösung sind 0,050 g As^2O^3 enthalten, nicht gefällt waren 0,000925 g = 1,85 Proc.

2) Jodometrisch bestimmt ergaben sich bei einem zweiten Versuche im Filtrate nach der Kalkfällung 0,0008357 g As^2O^3 = 1,67 Proc. der früher vorhandenen Menge.

4) und 5) erwiesen auf gleiche Weise als ungefällt 2,40 und 2,32 Proc. Arsenik.

Fällung durch Magnesia. Hierzu wurde Magnesiahydrat verwendet, wie es durch Fällung und Trocknen an der Luft erhalten wird. Die Lösung der arsenigen Säure wurde mit einem Uebermaasse von Magnesiahydrat versetzt, gut umgerührt und filtrirt.

1) Das sofort geschiedene Filtrat ergab jodometrisch noch einen Gehalt von 0,03333 g As^2O^3 = 66,67 Proc. des gelösten Arseniks.

2) An Stelle der reinen hydratischen Magnesia wurde das jetzt im Handel gebotene Gemisch von Magnesia und Kohle verwendet, im Uebermaasse der Arsenlösung zugefügt und nach längerem Schütteln filtrirt.

Das Filtrat enthielt noch 0,044108 g As^2O^3 = 88,2 Proc., demnach eine Bestätigung des ersten Versuches.

3) Der Versuch wurde nochmals mit hydratischer Magnesia wiederholt, jedoch die mit Magnesia versetzte Arsenlösung einige Stunden bis auf 50—60 ° C. erwärmt. Nunmehr ergab das Filtrat noch einen Gehalt von 0,0004643 g As^2O^3 = 0,928 Proc. der überhaupt gelöst gewesenen.

Erwärmen hatte demnach die Abscheidung wesentlich verstärkt und das annähernd gleiche Ergebniss geliefert, wie bei Kalkhydrat.

Vergleichende Bestimmungen bei den etwas höheren Zahlen der Kalkfällung (2,40 und 2,32 Proc.) zeigten übrigens, dass diese Ergebnisse mehr auf einer längeren Einwirkung der Jodlösung auf Kalk beruhten, so dass die bei rascher und sofort beendeter Ausführung erhaltenen Ergebnisse als die richtigeren zu bezeichnen sind (1,67 Proc.

und mit H^2S gefällt 1,85), jedoch sind die Unterschiede im Ganzen unwesentlich.

Versuch mit Kalk und Eisenchlorid. Nach der durch Kalkhydrat wie oben sofort bewirkten Abscheidung wurden noch einige Tropfen Eisenchlorid zugefügt, so dass nach dem Umrühren noch Kalk vorwaltete.

Das jetzt gewonnene und angesäuerte Filtrat gab bei der stundenlangen Einwirkung von H^2S keine Spur Arsen zu erkennen.

Die Fällung von As^2O^3 kann demnach durch weiteren Zusatz von etwas Eisenoxydlösung sofort vollständig herbeigeführt werden.

Versuche mit Arsensäure, As^2O^5. Dieselbe Lösung von As^2O^3 in Wasser wurde mittelst Ueberschuss von Bromwasser oxydirt und die nunmehrige As^2O^5 auf gleiche Weise der Einwirkung von Kalk und Magnesia ausgesetzt.

Kalkhydrat. In dem Filtrate ergab H^2S nach dem Ansäuern mit HCl eine gelbliche Trübung, der Menge nach nicht bestimmbar.

Magnesiahydrat. Auf gleiche Weise wie oben der Arsenlösung (ohne Erwärmung) zugefügt und filtrirt, ergab das Filtrat nach dem Ansäuern und Fällung durch H^2S 0,0210 As^2S^3 = 0,00196 g As^2O^5 = 33,8 Proc. der gelöst gewesenen Menge.

Kalkhydrat und Eisenchlorid. Nach dem Zusatze von Kalkhydrat und sofortigem Umrühren wurden einige Tropfen Eisenchlorid zugefügt und alsbald filtrirt. Im angesäuerten Filtrate wurde durch Einleiten von schwefliger Säure As^2O^5 zu As^2O^3 reducirt, das Uebermaass von SO^2 durch Erwärmen entfernt, aber H^2S ergab auch nach langer Einwirkung keine Spur einer Fällung von As^2S^3. As^2O^5 war demnach durch Zusatz von Eisenoxydlösung vollständig abgeschieden worden.

Diese Versuche stimmen auch mit dem bekannten Verhalten der Arsensäure gegen Kalk und Magnesia überein, sowie der längst üblichen Abscheidung durch Eisenoxyd in möglichst frisch gefälltem Zustande. Der Kalk scheidet als leichter lösliche alkalische Erde diese Säuren rascher ab, Magnesiahydrat erst vollständig beim Erwärmen oder nach längerer Einwirkung, so dass für den hier vorliegenden Fall Kalk unbedingt vorzuziehen wäre. Die Abscheidung der Arsensäure durch Kalk ist beinahe vollständig, kann aber sehr leicht durch nachträglichen Zusatz von etwas Eisenchloridlösung bis zur völligen Entfernung gebracht werden. Maassregeln, die sich unschwer überall treffen lassen, wenn darauf geachtet wird, die

arsenhaltigen Abfälle für sich zu sammeln. Sehr leicht wird auch eine Wiedergewinnung des Arsens einzuleiten sein.

Scheidung von Farbstoff haltendem Abfallwasser.

Wie weit die Verunreinigung von Flusswasser durch Gewerbe sich steigert, kann am besten Wasser aus Gegenden beweisen, welche Grossfärberei betreiben. Die Pleisse vor Altenburg, in Sachsen, kommt aus den Färbereidistricten des Königreich Sachsen und besitzt oftmals eine Indigo ähnliche Färbung; Farbstoff und Schlamm setzt sich an den Ufern des Flusses an und von lebenden Wesen findet man in dem Wasser längst nichts mehr, bis endlich eine natürliche Reinigung allmählich eintritt.

So stark gefärbtes Flusswasser wurde mir freundlichst übermittelt und ergab die Bestimmung der sog. organischen Substanz durch übermangansaures Kali einen Gehalt von 38,4 organischer, leicht oxydirbarer Stoffe in 100 000 Th. Wasser. Die Farbe des Wassers war ziemlich tiefblau.

Auch hier wurde das Verhalten gegen Kalk und Magnesia festgestellt. Die Zahlen beziehen sich stets auf 100 000 Th. Wasser.

Kalk.

1) Mit Kalk in schwachem Uebermaass versetzt, etwas erwärmt und filtrirt, fanden sich im Filtrat nur noch 22,29 Th. organischer Substanz.

2) Der gleiche Versuch in der Kälte ausgeführt ergab im sofort dargestellten Filtrate noch 19,85 Th. organischer Substanz.

3) An Stelle des Kalkes wurde ein Gemenge von Aetzkalk und Kreide verwendet; das sofort gewonnene Filtrat ergab noch 27,5 Th. organischer Substanz.

4) Mit Kreide allein versetzt ergab sich nach wenigem Umrühren und Filtriren ein Gehalt von 19,9 Th. organischer Substanz.

5) Nach dem Zusatze von gelöschtem Kalke bis zum schwachen Vorwalten wurden wenige Tropfen Eisenchlorid zugefügt, jedoch waltete der Kalk noch vor. Das Filtrat enthielt jetzt nur noch 13,45 Th. organischer Substanz und

6) eine Wiederholung dieses Versuches ergab sogar 10,5 Th. organischer Substanz.

Magnesia.

1) An Stelle des gelöschten Kalkes wurde Magnesiahydrat gewählt, gut umgerührt und dann filtrirt. Das Filtrat erwies noch 16,6 Th. organischer Substanz.

2) An Stelle des Magnesiahydrates wurde die von Bohlig und Roth in Eisenach gefertigte Magnesiakohle verwendet, die Mischung etwas erwärmt und filtrirt; das Filtrat ergab noch 16,0 Th. organischer Substanz.

3) Die Wiederholung des Versuches ohne Erwärmung ergab ebenfalls nur 16,05 Th. organischer Substanz im Filtrate.

Hierbei ist zu bemerken, dass sowohl bei Kalk, wie Magnesia und Kalk mit Kreide oder Kreide für sich, oder Kalk mit Eisenchlorid die Scheidung eine fast augenblickliche war, die Niederschläge setzten sich alsbald zu Boden und hätte sehr bald das klar Ueberstehende abgelassen werden können.

Bei dem Kalk ist noch zu erwähnen, dass das geringe in Lösung gelangende Uebermaass in kurzer Zeit als kohlensaure Verbindung weiter abgeschieden wird und dabei noch wesentlich reinigend wirkt.

Gegenüber diesen Farbstoffen gemischter Natur in dem Flusswasser verhielt sich die Magnesia stärker bindend als Kalk und zwar gleich ob Hydrat oder als geglühte Magnesiakohle. Sehr viele neue Scheidungsvorschriften wählen Chlormagnesium und Kalk, um so die Magnesia frisch als Hydrat zu fällen. Einen besonderen Vorzug konnte nach früheren Versuchen dieser Art der Scheidung nicht beigemessen werden.

Die Versuche müssen überhaupt auf einzelne bestimmte Farbstoffe ausgedehnt werden, da nur dadurch ein schliessendes Urtheil zu gewinnen ist. Die bei diesen sämmtlichen Proben erhaltenen Filtrate waren in den kleinen, hier zu bearbeitenden Proben völlig farblos, so dass die färbenden Theile sofort beseitigt waren. Erwärmung scheint hierbei keine wesentliche Beförderung zu bieten.

Die Versuche wurden sämmtlich von Herrn stud. chem. Moeller ausgeführt.

Eine Morphinreaction.

Von G. Vulpius.

Im verflossenen Jahre hat Donath im Journal für praktische Chemie einige Morphiumreactionen angegeben, darunter eine solche, welche auf gleichzeitiger Einwirkung von Schwefelsäure und Kaliumarseniat beruht.

Der Gedanke lag nahe genug, dass vielleicht ein phosphorsaures Salz ähnliche Dienste thun würde. In der That ist es so. Wenn man einige Tropfen einer Flüssigkeit, welche mindestens $^1/_4$ Milligramm eines Morphiumsalzes gelöst enthält, oder auch letzteres in Subztanz und gleicher Menge in einer Porzellanschale mit etwa 6 Tropfen concentrirter Schwefelsäure übergiesst, einige Centigramme Natriumphosphat zusetzt und dann unter fortwährendem Bewegen der Schale über der Flamme erwärmt, so nimmt mit dem Beginn der Entwicklung weisser Dämpfe der Inhalt der Schale eine violette Färbung an und erscheint nach dem raschen Abkühlen dem Veilchensyrup überraschend ähnlich. Wird die Erwärmung etwas länger fortgesetzt, so geht die Farbe in's Bräunliche über. Tropfenweise der erkalteten Mischung zugesetztes Wasser lässt zuerst eine lebhaft rothe Farbe hervortreten, an deren Stelle ein schmutziges Grün tritt, wenn die beigefügte Wassermenge etwa 3 — 5 g beträgt. Schüttelt man jetzt mit einer gleichen Gewichtsmenge Chloroform im Reagircylinder tüchtig durch, so erscheint letzteres nach der Wiederabscheidung sehr schön blau gefärbt. Letzteres Verhalten ist ein scharfer Unterschied gegenüber der durch Eisenchlorid in Morphiumlösungen hervorgerufenen blauen Farbe, welche nicht in Chloroform übergeführt werden kann, sondern dieses absolut farblos lässt.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Verbindungen von seleniger und arseniger Säure mit Schwefelsäureanhydrid stellte Rud. Weber dar. Trockene selenige Säure und Schwefelsäureanhydrid verbinden sich leicht bei gelindem Erwärmen. Ein Ueberschuss von Anhydrid nimmt die Verbindung leicht auf und lässt sich durch vorsichtiges Erwärmen über seinen Siedepunkt leicht abdestilliren. Es ist entstanden $SeO^2 + SO^3$. Diese Verbindung ist leicht schmelzbar und bildet beim Erstarren sehr schöne Krystalle, durch Erhitzen auf 100° wird es zersetzt, ebenso durch Wasser.

Aus arseniger Säure und SO^3 lassen sich zwei Verbindungen isoliren: bei 60° $As^2O^3 + 6SO^3$ und bei 100° $As^2O^3 + 3SO^3$.

Verf. zeigt ferner, dass durch äusserst vorsichtig geleitete Destillation des Schwefelsäureanhydrides dasselbe als eine tropfbare Flüssigkeit erhalten werden kann, welche erst bei 15° erstarrt und dann wieder zu einer wasserklaren Flüssigkeit aufthaut. Die kleinste Spur Feuchtigkeit bewirkt, dass sich daraus Partien des weissen nicht schmelzenden Körpers abscheiden. Es scheint also, als wenn das gewöhnliche Verhalten des Anhydrids durch sehr kleine Beimischungen von H^2SO^4 bedingt sei. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 3185.*)

Zur Kenntniss der Alkaloide der Berberideen. — Nach O. Hesse wird das Berberin in der Berberiswurzel mindestens von 4 Alkaloïden begleitet. Wird die Mutterlauge des salzsauren Berberins mit Soda gefällt und der Niederschlag mit Aether behandelt, so gehen in diesen Oxyacanthin und noch zwei andere Alkaloïde über, während ein viertes, amorphes, ungelöst zurückbleibt.

Das Oxyacanthin hatte bereits Wacker dargestellt, es krystallisirt aus Aether und Alkohol in wasserfreien Nadeln der Formel $C^{18}H^{19}NO^3$. Mit Säuren giebt das Oxyacanthin meist gut krystallisirende Salze.

Ferner isolirte Verf. aus der ätherischen Lösung ein aus Alkohol in kleinen Blättchen krystallisirendes Alkaloïd der Formel $C^{18}H^{19}NO^3 + 2H^2O$, welches er als Berbamin bezeichnete. O. Hesse setzt seine Untersuchung der Berberisalkaloïde weiter fort. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 3190.*)

Ueber empfindliche Reagentien zum Nachweis minimaler Mengen activen Sauerstoffs berichtet C. Wurster. Die bis jetzt gebräuchlichen Reagentien zum Nachweise des activen Sauerstoffs resp. von dessen Anwesenheit in der Form von Ozon oder Wasserstoffhyperoxyd sind nicht empfindlich genug. Wie Verf. nun gefunden hat, zeichnen sich das Dimethyl- und Tetramethylparaphenylendiamin durch die Leichtigkeit aus, mit welcher sie unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln in Farbstoffe übergehen, und durch die Resistenz gegen alle anderen Einflüsse, ausser gegen den activen Sauerstoff. Mit Tetramethylparaphenylendiamin liess sich ein Reagenspapier herstellen, welches die geringsten Spuren activen Sauerstoffs im freien Zustande oder in seinen Verbindungen nachzuweisen gestattet. Die Reaction ist so empfindlich, dass die Hoffnung Schönbein's, bei jeder Oxydation activen Sauerstoff nachweisen zu können, sich zu erfüllen scheint. Es gelingt nicht nur, die Anwesenheit activen Sauerstoffs in der Luft, in der Nähe von Flammen, in den Pflanzensäften, sondern auch auf der menschlichen Haut nachzuweisen. Selbst die geringe Menge Sauerstoff, welche der belichtete Aether beim Verdampfen auf Papier activirt, genügt oft, das Reagenspapier intensiv violett zu färben. Die Aldehyde, ätherischen Oele, das Aceton färben das Papier. Th. Schuchardt in Görlitz wird das Tetramethylparaphenylendiamin darstellen und das entsprechende Reagenspapier in den Handel bringen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 3195.*)

Die Dampfdichte des Zinks. — Von den Metallen war bis jetzt die Dampfdichte nur vom Cadmium und Quecksilber ermittelt und bei beiden das Moleculargewicht als identisch mit dem Atomgewicht gefunden oder, was dasselbe heisst, beide haben einatomige Molecüle. Victor Meyer und J. Mensching haben nunmehr bei einer Temperatur von 1400° auch die Dampfdichte des Zinks bestimmt und gefunden, dass hier ebenfalls Molecular- und Atomgewicht zusammenfallen, dass also auch das Zink ein einatomiges Molecül hat. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 3295.*)

Ueber Erucasäure und Brassidinsäure berichten W. Will und C. L. Reimer. Rüböl wird mit alkoholischem Kali verseift, aus der Lösung werden, nachdem der Alkohol grösstentheils verjagt ist, die Fettsäuren durch Schwefelsäure abgeschieden und mittelst eines Scheidetrichters von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Man löst dieselben nun in der dreifachen Menge Alkohol von 95 Procent und kühlt die Lösung auf 0° ab. Die Erucasäure $C^{22}H^{42}O^2$ scheidet sich in schönen Krystallen aus und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol bei 0° gereinigt. Sie schmilzt bei 34°. Erwärmt man sie mit verdünnter Salpetersäure bis zum Schmelzen und trägt etwas Natriumnitrit ein, so geht sie in die isomere, bei 60° schmelzende Brassidinsäure $C^{22}H^{42}O^2$ über.

Die Aethylester der Eruca- und der Brassidinsäure $C^{22}H^{41}O^2(C^2H^5)$ werden durch die Einleitung von Chlorwasserstoffgas in die alkoholischen

Lösungen der beiden Säuren erhalten und scheiden sich als auf dem Alkohol schwimmende Oelschicht ab.

Anhydride $C^{44}H^{82}O^3$: Gleiche Molecüle Erucasäure und Phosphortrichlorid schmelzen auf dem Wasserbade unter lebhafter Säureentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit zusammen. Auf Zusatz von Alkohol zu der erkalteten Masse scheidet sich das Anhydrid der Erucasäure $C^{44}H^{82}O^3$ als in Alkohol sehr schwer lösliches Oel ab.

Brassidinsäure liefert unter denselben Verhältnissen das Anhydrid als ein beim Erkalten erstarrendes Oel, welches aus Alkohol in glänzenden Tafeln erhalten werden kann, die bei 28—29° schmelzen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 3320.*)

Ueber Verbindungen von Schwefelsäureanhydrid mit Phosphorsäure- und Jodsäureanhydrid. — K. Weber erhielt eine Verbindung $P^2O^5 + 3SO^3$, indem er in einer kreisförmig gebogenen Glasröhre SO^3 und P^2O^5 im kochenden Wasser erwärmte, durch vorsichtiges Neigen die entstandene Flüssigkeit in den leeren Schenkel übertreten liess, wobei im anderen ein fester Rückstand zurückblieb, während nach langsamen Erkalten obige Verbindung in zarten Blättchen aus dem flüssigen Schwefelsäureanhydrid auskrystallisirte und durch vorsichtiges Erwärmen auf 25—30° von dem angebundenen SO^3 befreit wurde.

Auf ähnliche Weise erhielt er die Verbindung von Jodsäure und Schwefelsäureanhydrid, entsprechend der Formel $J^2O^5 + 3SO^3$. Dieselbe ist noch bei 60° beständig. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 86.*)

Die Löslichkeit von Gyps in Ammoniaksalzlösungen studirte S. Cohn. Untersuchungen über die Löslichkeit von Salzgemengen sind für chemisch-geologische Forschungen von grossem theoretischem Werth. Aus einer einschlägigen Untersuchung von Haver-Droeze geht hervor, dass die Löslichkeit des Gypses, die im allgemeinen mit der Concentration der Salzlösung abnimmt, in Lösungen von salpetersaurem Ammon anfangs zu und dann erst abnimmt. Verf. richtete nun seine Untersuchung dahin, ob die Ammoniaksalze überhaupt diese Eigenthümlichkeit zeigen. Es wurden Lösungen verschiedener Concentration von salzsaurem, salpetersaurem, schwefelsaurem und essigsaurem Ammon in ihrem Einflusse auf die Löslichkeit des Gypses untersucht und zwar mit folgenden Resultaten:

1. Die Frage, ob die von Haver-Droeze betrachtete unregelmässige Lösungswirkung des Ammoniumnitrats auf Gyps eine Eigenthümlichkeit der Ammonsalze sei, ist für das salzsaure und salpetersaure Ammon zu bejahen, für das schwefelsaure zu verneinen.
2. Das salzsaure, salpetersaure und essigsaure Ammon erhöhen die Löslichkeit des Gypses durch Wechselzersetzung unter Bildung leicht löslicher Kalksalze.
3. Die Löslichkeit des Gypses ist am stärksten in Lösungen von essigsaurem Ammon; dann folgt das salpetersaure, darauf das salzsaure und zuletzt das schwefelsaure Ammon. (*Journ. pract. Chem. 35, 43.*)

Beiträge zur Chemie des Mangans und des Fluors. — Aus seinen Untersuchungen zieht O. T. Christensen das Resultat, dass die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Mangansuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nach der Formel $2MnO^2 + 8HCl = Mn^2Cl^6 + 4H^2O + 2Cl$ verläuft, sich demnach Manganhexachlorid bildet, während man bisher die Bildung von Mangantetrachlorid annahm. Jedoch scheint sich bei niedriger Temperatur — unter 0° — $MnCl^4$ zu bilden. Die Einwirkung von Fluorsäure auf MnO^2 verläuft analog, jedoch wird MnO^2 nur sehr schwer angegriffen. (*Journ. pract. Chem. 35, 57.*)

Ueber einige Piperidinderivate berichten O. Wallach und F. Lehmann. Das Platindoppelsalz des Piperidins wurde durch Vermischen der Lösungen von Platinchlorid und salzsaurem Piperidin erhalten und krystallisirte aus

concentrirter Lösung in compakten hochrothen Prismen der Formel $(C^5H^{11}N . HCl)^2 PtCl^4$. Aus siedendem Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, krystallisirte es beim Erkalten in orangegelben Nädelchen mit 1 Mol. Krystallalkohol $(C^5H^{11}N . HCl)^2 PtCl^4 + C^2H^6O$.

Das alkoholhaltige Salz schmilzt bei 191°, das normale erst bei 198—200°. Diese Beobachtung, dass beim Umkrystallisiren aus alkoholischer Salzsäure Platinsalze Alkohol aufnehmen können, auch wenn sie aus wässeriger Lösung krystallisirt keine Neigung zur Krystallwasseraufnahme zeigen, ermahnt zu grosser Vorsicht in der Anwendung dieses sonst so bequemen Krystallisationsmittels für Platinsalze. (*Liebigs Ann. Chem. 237, 236.*)

Ueber die Oxyde des Goldes berichtet sehr eingehend Gerh. Krüss. Das Wesentlichste der Abhandlung ist jedoch nach den Ber. d. d. chem. Ges. im Archiv (1886, Seite 977) mitgetheilt worden. (*Liebigs Ann. Chem. 237, 274.*)

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf unterschwefligsaures Natrium. — M. Gläser fand, dass beim Versetzen von unterschwefligsaurem Natrium (Natriumthiosulfat) mit kochend heisser überschüssiger Permanganatlösung und Kochenderhalten durch 15—20 Minuten nicht alles Natriumthiosulfat in Natriumsulfat übergeführt wurde, sondern noch 1,98—2,69 Proc. sich der Oxydation entzogen.

Bei der Abänderung des Versuches dahin, dass 8—9 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht wurde, entzogen sich in zwei Versuchen noch 0,21 bis 0,30 Proc. $Na^2S^2O^3 + 5H^2O$ der Oxydation.

Wurde jedoch in überschüssige, kochend heisse concentrirte Permanganatlösung die Natriumthiosulfatlösung hineingegeben und noch 15 Minuten im Kochen erhalten, so war die Oxydation eine vollständige.

Es kann demnach das Natriumthiosulfat in neutraler Lösung durch Kaliumpermanganat vollständig in Natriumsulfat übergeführt werden; rascher und leichter allerdings geht die Oxydation in alkalischer Lösung von statten. (*Monatsh. f. Chem. 7, 651.*)

Quantitative Reactionen zur Ausmittelung einiger Harze. — M. von Schmidt und F. Erban geben in dieser ausführlichen Abhandlung auch einen „systematischen Gang zur Ausmittelung der wichtigsten Harze". Derselbe beansprucht jedoch zur verständlichen Wiedergabe mehr Raum, als im Wochenberichte des Archivs gewährt werden kann, etwaige Interessenten seien deshalb auf die Originalabhandlung verwiesen. (*Monatsh. f. Chem. 7, 655.*) *C. J.*

Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspflege.

Luft. — Recknagel hielt einen Vortrag: Ueber geruchlose Wohnungen. Unbedingte Sicherheit gegen Belästigung durch Abtrittsgase wird nur dann erreicht, wenn nach Oeffnung des Sitzverschlusses ein Luftstrom von oben nach unten durch die Oeffnung geht. Es lässt sich dieses erreichen 1) dadurch, dass stetig ein freier Wasserstrahl mit einiger Geschwindigkeit das Fallrohr von oben nach unten durchfliesst. Diese Einrichtung empfiehlt sich, wo Wasserleitung zu Gebote steht und die Excremente nach dem Liernur-System auf allgemeine Unkosten beseitigt werden. — 2) Bei Gruben- und Tonnensystem kommt man dadurch zum Ziele, dass man die Grube luftdicht abschliesst, das Fallrohr luftdicht in dieselbe einführt und ausserdem dafür sorgt, dass ein zweiter Kanal, der von dem Deckel der Grube bis über den First des Hauses geführt ist, eine höhere Temperatur besitzt als das Fallrohr. — Der Vortragende führt mit physikalischen Gründen den Beweis, dass durch diese Anordnung die Luft im Fallrohre eine absteigende Richtung erhält. — Praktisch lässt sich der warme Kanal häufig dadurch herstellen, dass man von der Grube aus ein Zinkrohr von 5 bis 7 cm Durchmesser in das Küchenkamin führt. Lässt sich das nicht machen, so ist man darauf angewiesen,

ein besonderes Rohr von verzinktem Eisenblech im Innern des Hauses hoch zu führen und durch eine Gasflamme oder anderweitig warm zu halten. Die Wirkung ist in den fünf vom Vortragenden veranlassten Einrichtungen vollkommen. — Verwerflich ist hiergegen, die Grube irgendwie mit der freien Aussenluft in Verbindung zu setzen, in der irrigen Meinung, dass hierdurch die Grubengase entfernt werden können: Der Druck der Aussenluft ist dem Drucke am unteren Ende des Fallrohres während des grössten Theiles des Jahres überlegen und wird demnach während dieser Zeit Luft aus der Grube in das Haus befördern. (*Tageblatt der 59. Naturf.-Vers. Berlin 86, 231.*)

Moritz Wollmar (Dresden) sprach über einige bisher wenig beachtete Gesichtspunkte bei Anwendung von Desinfectionsmitteln aus seinen, während 10jähriger Specialthätigkeit gesammelten Erfahrungen. Wollmar hat gefunden, dass die Verschiedenheit und Unsicherheit in der Wirkung verschiedener Systeme und Mittel in der Nichtbeachtung gewisser Grundsätze zu suchen ist. Als solche betont er:

1) Die Wesenheit der Fäkalien ist ausserordentlich verschieden nach der Lebensweise der Menschen, nach der Art der Sammelstätte, nach der Art der Lagerung darin.

2) Die belästigenden Gerüche sind zweierlei Natur: a) Darmgase, b) Fäulnissgase unter Mitwirkung von faulendem Harn oder von Wasser entstanden. Darmgase, beim Stuhlgange unvermeidlich, können nur durch Ventilation beseitigt werden; die Bildung der Fäulnissgase muss und kann nur durch chemische Mittel verhindert werden.

3) Ueber diese chemischen Mittel liest W. das Nöthige aus einem kleinen Schriftchen vor, welches Jedem auf Wunsch gegen eine Postkarte mit Rückantwort unentgeltlich zugeschikt werden soll. — Daraus ging

4) hervor, dass ein grosser Unterschied in der Wirkung entsteht, ob in frische oder in längere Zeit faulende Fäkalien ein chemisches Mittel gebracht wird, und dass

5) die Einhaltung der sauern Reaction der im Wohnhause lagernden Fäkalien anzustreben ist und deshalb

6) solche chemische Mittel unausgesetzt, möglichst täglich, auch das Winterhalbjahr hindurch, verwendet werden müssen. (*Tagebl. d. 59. Naturf.-Vers. 86. 326.*)

Boden. — A. Sudakoff berichtet über Versuche über die Bewegung des Leuchtgases im Boden in der Richtung geheizter Wohnräume. Nach Pettenkofer (Archiv 84, 39) üben unsere geheizten Wohnräume im Winter auf die Bodenluft dieselbe Wirkung aus, wie die Saugkamine und findet derselbe darin die Erklärung der sonderbaren Thatsache, dass Vergiftungsfälle durch Leuchtgas aus geborstenen Leitungsröhren fast ausnahmslos im Winter stattfinden. — Versuche von Welitschkowsky (Archiv 84, 199) sprachen, wenn auch in nicht besonders überzeugender Weise, für diese Theorie. Dagegen haben A. Wagner und Bunte, letzterer auf Grund eigener Experimente, sich gutachtlich gegen die Richtigkeit derselben geäussert. Hierauf gestützt, suchen die Gastechniker die Ansichten P.'s energisch zu bekämpfen, denn in Bezug auf die öffentliche Gesundheit erscheint die Gefahr, welche geborstene Leitungsröhren ausüben, in ganz anderem Lichte, wenn man mit Bunte annimmt, dass im Erdboden befindliches Leuchtgas nur zufällig in die Wohnräume eindringen kann, als wenn man Pettenkofer folgend daran festhält, dass dasselbe unter allen Umständen in die Häuser dringen muss. — Die von Sudakoff zur Entscheidung dieser Frage angestellten ausgedehnten Versuche sprechen in überzeugender Weise für die Pettenkofer'sche Ansicht.

Die Versuche wurden in folgender Weise angeordnet: Im Hofe des hygienischen Instituts zu München waren zwei gleichgrosse, nach oben sich verengende Cylinder 20 cm tief und 3 m von einander entfernt in den Boden eingegraben. Der untere Theil jeden Cylinders war mit Rohröffnungen ver-

sehen, durch welche das Thermometer eingeführt und Luftproben entnommen werden konnten, die obere verengte Oeffnung der Cylinder wurde durch 2½ m lange Röhren verlängert, in deren Lichtung eine Lampe angebracht werden konnte. Zwischen diese beiden Cylinder, in 3 m Entfernung, wurde eine eiserne Gasleitungsröhre 1 m tief in den Boden eingeschlagen, welche zum Einführen des Leuchtgases in den Boden diente. —

Dass in demjenigen Cylinder, in welchem die Lampe brannte, eine Aspiration der Bodenluft bewirkt wurde, ging zunächst aus Bestimmungen des CO^2-Gehaltes der Luft der Cylinder hervor. Bei einer Luftverdünnung von 0,4—0,8 mm Wassersäule zeigte die so aspirirte Luft einen CO^2-Gehalt von 0,925—1,24 %. Dass dieser erhöhte CO^2-Gehalt nicht durch die Verbrennungsproducte der Lampe bedingt war, wurde durch besondere Versuche erwiesen. Die Frage, ob die Luft in unseren Häusern auch in solchem Maasse verdünnt wird und ob nicht die Bedingungen der Bodenluftaspiration in den so eingerichteten Cylindern als ganz andere erscheinen im Vergleich zu denen der vorausgesetzten Aspiration, welche im Winter durch die geheizten Wohnräume hervorgerufen wird, ist dahin zu beantworten, dass auf Grund vorhandener Beobachtungen behauptet werden kann, die Druckdifferenz, hervorgerufen durch beheizte Wohnräume im Winter, sei viel grösser als diejenige, die beim Brennen der Lampe in Cylindern obiger Art erzeugt wird. Renk fand die Druckdifferenz der Luft im nicht geheizten Kellerraume des hygienischen Instituts zu München und der Bodenluft = 0,4 mm Wassersäule. Wäre der Kellerraum beheizt, so wäre die Druckdifferenz viel grösser.

Im Weiteren stellte Verf. sodann Versuche an zur Entscheidung der Frage, ob das in den Boden geleitete Leuchtgas vorzugsweise in der Richtung des erwärmten Raumes sich bewegt. Die anfänglich nach dem Vorgange Welitschkowsky's benutzte Palladiumchlorürreaction zum qualitativen und quantitativen Nachweis des Leuchtgases wurde bald verlassen. Schon Bunte fand die $PdCl^2$-methode zum Zwecke der quantitativen Bestimmung des Leuchtgases in der Luft nicht anwendbar; er ermittelte daher den Gehalt der Bodenluft an Leuchtgas durch Bestimmung des Sauerstoffgehaltes derselben. Dagegen empfahl Bunte die $PdCl^2$-Reaction als eine der allerempfindlichsten zum qualitativen Nachweis des Gases (Archiv 86, 132). Verf. hat sich bemüht, dem Mangel der $PdCl^2$-Methode in quantitativer Hinsicht auf den Grund zu kommen und da seine Resultate, auch bezüglich der Empfindlichkeit dieser Reaction für den qualitativen Nachweis des Leuchtgases, immerhin von Wichtigkeit sind, so mögen dieselben hier mitgetheilt sein. Es ergab sich, dass die Reaction abhängig ist von der Temperatur und der Art des Passirens des Gases durch die $PdCl^2$-Lösung. Während beim langsamen Hindurchleiten eines Gemisches von 2 ccm Leuchtgas und 100 ccm Luft durch $PdCl^2$-Lösung das Dunkelwerden der Lösung erst eintrat

trat	bei 0°	nach	dem	Passiren	von 70	ccm	Gasmischung,
erfolgte dieselbe	„ 5°	„	„	„	„ 45	„	„
	„ 15°	„	„	„	„ 11	„	„
	„ 25°	„	„	„	„ 6	„	„
	„ 40°	„	„	„	„ 3	„	„
	„ 50°	„	„	„	„ 3	„	„

Bezüglich der Quantität des reducirten Palladiums wurde festgestellt, dass beim langsamen Hindurchleiten — in nicht weniger als ½ St. — eines Gasgemisches aus 5 ccm Leuchtgas und 100 ccm Luft durch titrirte $PdCl^2$-Lösung reducirt wurden

bei	0°	0,285	mgr	Pd,
„	5°	1,043	„	„
„	20°	1,781	„	„
„	40°	1,996	„	„

Obgleich nun also mit Berücksichtigung dieser ermittelten Bedingungen eine quantitave Bestimmung des Leuchtgasgehaltes in der Luft mittelst $PdCl^2$ wohl ausführbar wäre, hielt Verf. es doch für zweckmässiger, eine

vom methodologischen Standpunkte aus nicht bestreitbare Methode zu diesem Zwecke anzuwenden. Er benutzte die gasometrische Methode von Hempel, und zwar wurde die Quantität des jedesmal vorher analysirten Leuchtgases in der aspirirten Luft aus dem Gehalte derselben an Wasserstoff berechnet. Die Bestimmung des Wasserstoffs speciell erfolgte nach Winklers Palladiumasbest-Methode.

Gestützt auf 12 zu verschiedenen Jahreszeiten ausgeführte Versuche, kommt Verf. zu folgenden Resultaten:

1) Das in den Boden geleitete Leuchtgas strömte sowohl im Sommer wie im Winter in grösster Menge zum Cylinder, wo die Lampe brannte, oder was dasselbe ist, zum Cylinder, welcher auf die Bodenluft aspirirend wirkte. Der Strom des Leuchtgases lenkte bald in diese, bald in jene Richtung, je nachdem in einem Cylinder die brennende Lampe sich befand; diese leicht bemerkbare Ablenkung wurde durch eine minimale Kraft, die auf 3 m Entfernung zwischen dem im Boden befindlichen Gas und der ihn aspirirenden Fläche wirkte, hervorgerufen, und zwar durch die Druckdifferenz zwischen der Bodenluft und der Luft des Cylinders, welche 15—17 mm nach Recknagel's Manometer betrug, wo jeder Theilstrich von 1 mm = 0,02 mm Wassersäule war. Folglich betrug die Druckdifferenz 0,3—0,35 mm Wassersäule.

2) Das Leuchtgas wurde im Winter in viel grösseren Mengen im Boden vorgefunden, als im Sommer. Die maximalen Mengen des Leuchtgases, welche im Winter und im Sommer in gleicher Entfernung von der Röhre, durch welche das Gas geleitet wurde, vorgefunden waren, verhielten sich zu einander wie 51,3 : 16,0 und wie 8,69 : 2,8 oder in beiden Fällen wie 3,2 : 1.

3) Die Gasausströmung aus dem Boden geschah zur Winterzeit viel langsamer, als zur Sommerzeit. 1 cbm in den Boden geleitetes Leuchtgas war im Winter 29 St. nach dem Beginne des Versuches bis zu 9,4 %, ja sogar noch nach 72 St. bis zu 2,6 % in der Bodenluft nachweisbar, während im Sommer von der vollen Quantität des Leuchtgases am folgenden Tage nur noch Spuren gefunden wurden.

4) Die Gasausströmung aus dem Boden geschah im Winter hauptsächlich durch den Cylinder, welcher die aspirirende Wirkung auf die Bodenluft ausübte, während im Sommer diese Ausströmung offenbar auf anderem, mehr geradem Wege, nämlich durch die Poren des Bodens stattfand.

Zur Erklärung der unter 3) und 4) aufgeführten Thatsachen erweist Verf., dass als Ursache derselben nicht, wie von anderer Seite behauptet wird, vorwiegend die geringere Durchlässigkeit des gefrorenen Bodens verantwortlich gemacht werden könne, sondern dass das wesentlichste Moment hierfür in der Temperaturdifferenz der Boden- und der freien Luft, bezw. in den von der Temperatur abhängigen physikalischen Eigenschaften der Gase überhaupt, zu suchen sei. Mehr denn die diesbezügl. theoretischen Ausführungen aber interessiren seine praktischen Folgerungen. In praktischer Hinsicht, nämlich in Hinsicht der Gefahr, welche das Ausströmen des Gases für die öffentliche Gesundheit in sich birgt, ist wichtig zu wissen, dass das Leuchtgas sehr langsam in die Atmosphärenluft im Winter aus dem Boden übergeht und infolgedessen in grossen Mengen in der Bodenluft sich anhäuft, und was das gefährlichste ist, sehr leicht von geheizten Räumen jeder Art, unter diesen auch von den Wohnungen, aspirirt wird.

Die Behauptung Wagner's und Bunte's, dass die Richtung des Grundluftstromes vielmehr durch die wechselnde Beschaffenheit des Bodens unserer Städte beeinflusst werde, als durch die aspirirende Wirkung der geheizten Räume, wird übrigens durch besondere Versuche widerlegt. —

Verf. ist überzeugt, dass bei Untersuchungen der Bodenluft im Winter es nicht schwer fallen werde, auf Beimischungen von Leuchtgas zu stossen und es in relativ grossen Mengen zu finden, damit aber gleichzeitig die Quelle der Kopfschmerzen und anderer nervöser Anfälle, an denen häufig die Stadtbewohner leiden, zu entdecken. Derartige Untersuchungen würden

vielleicht dazu beitragen, die Ursachen jener Zunahme aller möglichen nervösen Krankheiten zu erforschen, die besonders in der letzten Hälfte dieses Jahrhunderts sich so bedeutend vermehrt haben. Man könne schon deshalb auf ein positives Resultat hoffen, weil die Zunahme der nervösen Krankheiten in West-Europa Hand in Hand mit der Entwicklung der Gasindustrie gehe. — Den qualitativen Nachweis des Leuchtgases empfiehlt S. so zu führen, dass nicht weniger als 300 ccm Bodenluft langsam (nicht mehr als 100 ccm in $^1/_2$ St.) durch eine $PdCl^2$-Lösung (1 : 1000) bei der Temperatur von 20—40° C. hindurchgeleitet werden. Die quantitative Bestimmung ist auf die Bestimmung des H in der Bodenluft zu gründen. Zu diesem Zwecke wird aus einer 0,5 m tief in den Boden eingeschlagenen Röhre eine Luftprobe entnommen und die Analyse nach der Methode von Hempel, wie bei der Bestimmung des Leuchtgases, ausgeführt. Zur Beschleunigung des Ganges der Analyse hält er es für zweckmässig, ein Quantum der entnommenen Luftprobe mittelst der Hempel'schen Bürette abzumessen und in eine Pipette zu leiten, wo die Mischung von metallischem Kupfer, kohlensaurem und Aetzammon sich befindet; hier wird die Luft von O frei und falls sie CO und schwere Kohlenwasserstoffe enthält, auch von diesen. Nachher wird das zurückgebliebene Gas durch eine Mischung von metallischem Pd und Asbest nach Winkler's Methode geleitet und je nach der Contraction des Vol. bestimmt, ob in der Bodenluft H enthalten war oder nicht. Nach der Menge des H wird leicht diejenige des Leuchtgases berechnet, falls die Zusammensetzung des letzteren bekannt war.

Zum Schlusse berührt Verf. jene Maassregeln, welche nach seiner Ansicht vom Standpunkte der öffentlichen Gesundheitspflege zur Vermeidung oder wenigstens Verminderung der Gefahren, welche mit dem Gasgebrauche verbunden sind, zu empfehlen sind. Als radikalstes Mittel erachtet er die vollständige Ausschliessung des Leuchtgases aus der Zahl der Beleuchtungsmittel und Einführung des elektrischen Lichtes an seine Stelle. Da aber eine derartige Maassregel praktisch zur Zeit und in Bälde nicht durchführbar erscheint, so fordert er zum mindesten eine Controle der Leuchtgasproduction von Seiten der öffentlichen Gesundheitspflege. Mit demselben Rechte, mit welchem man von den Nahrungs-, Genussmitteln und übrigen Gebrauchsgegenständen eine bestimmte Zusammensetzung fordere, welche Producte schlechtester Qualität vom Markte ausschliessen, sei eine derartige Forderung auch beim Leuchtgase berechtigt. Es müsse die Production eines Leuchtgases erfordert werden, dessen schädlicher Einfluss auf die öffentliche Gesundheit auf ein Minimum herabgesetzt ist, d. h. es muss möglichst wenig CO enthalten. Das in England producirte Leuchtgas enthält in einigen Fällen nicht mehr wie 3 %, in anderen 5—6 % CO, während die Menge des CO im Gase auf dem Continente in der Regel mehr wie 6, nicht selten, z. B. in München, 10 und mehr % erreiche. Mit der Behauptung der Gastechniker, dass aus gewissen Steinkohlensorten, wie z. B. Saarkohlen, nur Gas mit nicht weniger als 10 % gewonnen werden könne, kann sich Verf. nicht einverstanden erklären. Er weist da namentlich auf England hin, wo das in früherer Zeit gewonnene Leuchtgas gerade so reich an CO war, wie die minder guten Sorten, welche gegenwärtig auf dem Continente bereitet werden, und doch bereitet man in England jetzt aus denselben Kohlen Gas mit relativ wenig CO. Dass auch aus Saarkohlen Leuchtgas mit weniger als 10 % erhalten werden kann, erhellt aus Analysen Landolt's des Heidelberger Leuchtgases, welches ebenfalls aus dieser Kohlensorte gewonnen wird. Landolt fand im Heidelberger Gase im Mittel 4,57 %, im Maximum 5,1 % CO.

Verf. fordert daher, dass ein Gas mit mehr als 5 % CO gesetzlich vom Gebrauche auszuschliessen sei. Aus den angeführten Gründen aber sei dem Bestreben der Gastechniker, das äusserst giftige, ca. 30 % CO enthaltende sog. Wassergas zu Beleuchtungszwecken einzuführen, unter allen Umständen entgegenzutreten. (*Archiv f. Hygiene, V. 166—240.*)

Prof. Soyka besprach die Grundwasserschwankungen von Berlin und München nach klimatischen und epidemiologischen Beziehungen. S. geht zunächst von der Thatsache aus, dass wir in den Grundwasserschwankungen einen Maasstab für die Schwankungen der Bodenfeuchtigkeit, besonders der oberflächlichen Bodenschicht, zu suchen haben; da nun alles Wasser im Boden schliesslich den atmosphärischen Niederschlägen entstamme, so muss doch ein Zusammenhang zwischen diesen und dem Grundwasserstande bestehen. Die directe Beobachtung lässt diesen Zusammenhang vielfach vermissen, besonders z. B. in Berlin, wo Minimum des Niederschlags und Maximum des Grundwassers coincidiren. Aehnlich auch in Bremen. Eine Untersuchung dieser Verhältnisse, wie sie an verschiedenen Orten bestehen, zeigt nun, dass sich doch gewisse gesetzmässige Beziehungen zwischen den meteorischen Factoren und dem Grundwasser ableiten lassen. S. schlägt hierbei folgenden Weg ein. Er fasst eine längere Beobachtungsperiode zusammen, in Berlin 16 Jahre (1870—1885), in München 28 Jahre (1856—1883), stellt für diese Jahre die Mittelwerthe für die einzelnen Werthe und construirt auf diese Weise die Jahresperiode. An der Hand von graphischen Darstellungen wurden dann diese Verhältnisse demonstrirt.

In München ergiebt sich bei dieser Betrachtung eine innige Beziehung zwischen der Periode des Grundwassers und der des Niederschlags, besonders was die Maxima anbelangt, welche bei beiden in die Monate Juni bis August fallen. Das Minimum des Grundwassers eilt jedoch dem Minimum des Niederschlags voraus; es tritt bereits im November ein, und von da beginnt wieder ein Ansteigen des Grundwassers, während das Minimum des Niederschlags erst im Februar eintritt. S. erklärt dies aus der geringen Verdunstung, die in den Monaten November bis Februar herrscht, wodurch die relativ immer noch hohen Niederschlagsmengen den Verlust des Grundwassers reichlich übercompensiren und also ein Ansteigen des Grundwassers veranlassen.

In Berlin nun ist zwischen Niederschlag und Grundwasser gar keine directe Uebereinstimmung zu erkennen, das Maximum des Grundwassers coincidirt mit dem Minimum der Niederschläge (April), und das Maximum der Niederschläge (Juli) bewirkt keinen Stillstand in dem starken Absinken des Grundwassers. S. erklärt dies mit der viel geringeren Niederschlagsmenge Berlins (um 29 % weniger als München) und mit der unregelmässigen Vertheilung. Während in München eine Regenperiode scharf ausgeprägt ist und dem entsprechend die Amplitude der Niederschlagsschwankung 82,3 mm beträgt, fehlt diese typische Gestaltung der Berliner Curve, die Amplitude beträgt nur 34,1 mm, also noch nicht einmal die Hälfte der Münchener. Als dominirend für die Grundwasserschwankungen in Berlin tritt dagegen ein anderer Factor in die Erscheinung, der wieder in München nicht zur Geltung kommt, das sog. Sättigungsdeficit bezgl. die in ihm sich aussprechende Trockenheit der Luft und die Verdunstung. Die Curve des Sättigungsdeficits und die des Grundwassers sind in Berlin in vollständiger Uebereinstimmung, nur geht die erstere der letzteren voran, da die Resultate der Verdunstung sich nur allmählich und verspätet im Grundwasser äussern können. In München dagegen tritt die secundäre Erscheinung auf, dass das Maximum des Grundwasserstandes mit dem Sättigungsdeficit, also der Trockenheit, coincidirt.

Es erklärt sich dieses wieder durch die relativen Verhältnisse von München und Berlin. In Berlin ist ein sehr hohes Sättigungsdeficit, eine grosse Trockenheit der Luft, die im Mittel um ca. 75 % höher ist als in München. ebenso ist auch die Amplitude der Schwankung in Berlin 1,5 mal so gross als in München. Dagegen treten gerade in der Zeit des Minimums des Sättigungsdeficits in München (Juni bis August) die starken Niederschläge mit ihrem Maximum ein und übercompensiren so den Einfluss des Sättigungsdeficits in Berlin.

Auch in der Beziehung zwischen Grundwasser- und Flusswasserstand sprechen sich die geographischen und klimatischen Unterschiede von Berlin

und München aus. In Berlin ist hier ein vollständiger Parallelismus zu constatiren, sowohl der Zeit als auch der Intensität nach: die Spree geht nur (um einen Monat) voraus. In München sind dagegen die Schwankungen der Isar 5 mal so gross als die des Grundwassers, in Folge des mächtigen oberflächlichen Zuflusses aus dem Gebirge.

Soyka zeigt ferner, dass diese Verhältnisse von Berlin und München in einem gewissen Sinne als typisch angesehen werden können, und weist dies an zwei anderen Städten, Salzburg und Bremen, nach, von denen Salzburg genau mit München, Bremen genau mit Berlin übereinstimmt.

S. geht nun weiter auf die Beziehungen zwischen Grundwasserschwankung und Typhusfrequenz ein. Indem er den Typhus nach seiner procentualen Vertheilung auf die einzelnen Monate untersucht, constatirt er, dass sowohl in München als auch in Berlin die höchste Typhusfrequenz mit dem niedrigsten Grundwasserstand und umgekehrt coincidirt; dem entsprechend ist in Berlin die höchste Typhusfrequenz in den Monaten August, September, October, in München, wo die Typhuscurve der des Grundwassers etwas nachgeht, in den Monaten December, Januar, Februar.

Als besonders beachtenswerth hebt Soyka hervor, dass entsprechend der grösseren Amplitude der Grundwasserschwankung in Berlin (2,2 mal so hoch als in München) auch die Amplitude der Typhuscurve eine viel höhere ist (1,6 mal so hoch als in München).

Bremen, das in seinen Grundwasser- und meteorologischen Verhältnissen mit Berlin so vollständig übereinstimmt, zeigt diese Uebereinstimmung auch in seinem Typhusrhythmus. Die Zeiten der Maxima und Minima sind genau dieselben wie in Berlin, und entsprechend der grösseren Amplitude der Grundwasserschwankung ist auch die Amplitude der Schwankung an der Typhusfrequenz eine noch grössere. *(Tagebl. der 59. Naturf.-Vers. Berlin 86. 230.)*

Landolt theilte die Resultate einiger Versuche betreffs der Frage mit, ob Bildung von Nitriten und Nitraten bei Einwirkung von NH^3 und Luft auf Alkalien auch ohne Gegenwart von Organismen stattfinden kann, wie dies nach früheren Angaben von Dumas der Fall zu sein schien. Es ergab sich, dass bei vollständiger Sterilisirung aller Materialien niemals Salpeter entsteht. Von fein vertheilten Körpern wirkt allein das Platinschwarz nitratbildend. Ackererde verursacht im sterilisirten Zustande die Oxydation des NH^3 nicht, im gewöhnlichen dagegen sowohl im Dunkeln wie im Lichte.

Zu einem abweichenden Resultate kommt Frank. Er hat durch die in der Mykologie üblichen Culturmethoden die im Erdboden lebenden Organismenformen und deren Entwickelung zu ermitteln gesucht. Zur Verwendung kamen: 1) ein humusreicher Kalkboden, der Jahrhunderte lang Buchenwald trägt, 2) ein humöser Sandboden mit nachweislich wenigstens zwei Jahrhunderte lang fortgesetzter Kiefernecultur, 3) ein Wiesenmoorboden, 4) ein Lehmboden des Marschlandes der Unterelbe, 5) Boden vom Gipfel der Schneekoppe. Ausser wechselnden Hyphomyceten findet sich constant ein und derselbe Spaltpilz in folgenden nacheinander auftretenden Zuständen: Leptothrix, Bacillus, Bacterium, bisweilen auch Zoogloea-Bildung; zuletzt regelmässige Sporen, die dann wieder zu neuen Bacillen oder Bakterien auskeimen. Uebergangszustände zwischen den Dickegraden 0,6 — 1,8 μ sind constatirt. Frank sieht darin eine neue Bestätigung der morphologischen Wandelbarkeit der Spaltpilzformen. Die Frage, ob die im Erdboden stattfindende Nitrification des NH^3 durch die Thätigkeit dieser Organismen erfolgt, ist in der Weise untersucht worden, dass in reine sterilisirte $ClNH^4$lösung mit den nöthigen Pilznährstofflösungen etwas vom rein gezüchteten Material von Bodenpilzen eingeimpft wurde; das Resultat war allgemein negativ. Auch wenn sterilisirtes CO^3Ca zugesetzt war, nitrificirten die Bodenpilze nicht. Wenn in die mit dem Pilze inficirte $ClNH^4$lösung Erdboden gebracht wurde, so fand allerdings Nitrification statt, aber derselbe Boden zeigte auch im sterilisirten Zustande, und selbst, nachdem er geglüht war, ohne Zusatz des Pilzes Sal-

petersäurebildung. Fr. schliesst daraus, dass die im Erdboden lebenden Pilze nicht im Stande sind, NH^3salze zu nitrificiren, dass dieser Process im Boden vielmehr ein anorganischer sei, der an die Nitrification durch Platinmoor oder durch Ozon erinnert. (*Tagebl. d. 59. Naturf.-Vers. Berlin 86. 289 u. 369.*)

Bakteriologisches. — J. Forster berichtet über den Einfluss des Pasteurisirens auf Bakterien. Zur Conservirung der Milch wird bekanntlich seit einiger Zeit ein dem Pasteurisiren des Bieres entsprechendes Verfahren angewandt. Mit Hülfe besonderer Apparate werden grössere Mengen Milch in wenigen Secunden auf 70—80° C. erwärmt und unmittelbar darauf durch Eiswasser abgekühlt. Früher ausgeführte Untersuchungen über die Wirkung dieses Verfahrens auf Milch haben gezeigt, dass die Säurebildung erheblich verzögert und speciell die Anzahl der in käuflicher Milch enthaltenen Bakterien bedeutend vermindert werden. Die in des Verfassers Laboratorium durch Dr. van Genns begonnenen Versuche sind fortgesetzt worden und wurde namentlich die Wirkung der gen. Behandlungsweise bei einer Reihe von pathogenen Bakterien verfolgt. Dass die Koch'schen Kommabacillen durch einige Minuten dauerndes Erwärmen auf ca. 60° ihre Lebensfähigkeit einbüssen, haben schon Nicati und Bietsch beobachtet. Forster's und van Genns' Versuche erwiesen, dass schon eine nur wenige Secunden dauernde Einwirkung einer Temperatur von 56° C. und darüber die Kommabacillen in Bouillon- und Gelatineculturen oder in schwach alkalischer Kochsalzlösung aufgeschwämmt, tödtet, während unter gleichen Umständen das Pasteurisiren bei 54° und darunter von ihnen ohne Nachtheil vertragen wird. Man ist versucht, an das plötzliche Eintreten einer eingreifenden chemischen Aenderung in dem Mikroorganismus zu denken, die von der gen. Temperatur abhängig ist. Ausser dem Koch'schen Bacillus werden bei so niedriger Temperatur zwar noch andere Spirochaeten vernichtet, so z. B. der Finkler-Prior'sche Kommabacillus dem Anscheine nach bei ca. 56—58° (die betr. Versuche sind noch nicht völlig abgeschlossen); andere bisher auf gleiche Weise behandelte Bakterien und Infectionsstoffe aber ertragen das Pasteurisiren bei so niedrigen Temperaturen ganz gut. Vaccine-Lymphe z. B. wird erst bei 60—64° unwirksam, Milzbrandbacillen ohne Sporen halten selbst noch viel höhere Temperaturen aus. — Diese Resultate dürften nach zwei Richtungen hin beachtenswerth sein; in theoretischer Hinsicht: da auch sie wiederum erkennen lassen, wie ungleich sich die verschiedenen Bakterien äusseren Einflüssen gegenüber verhalten; mit Bezug auf die hygienische Praxis: da sie einmal ein unter Umständen verwendbares Unterscheidungsmerkmal für den Koch'schen Bacillus an die Hand geben, andrerseits darthun, dass sowohl eine relativ geringe Erhitzung zum Zwecke der Desinfection genügt, als auch alle gewöhnlichen Weisen der Speisebereitung durch Erwärmen bereits hinreichen, um diese Art von Mikroorganismen, wenn sie auf Nahrungsmittel gekommen wären, zu vernichten. (*Münchener Medic. Wochenschr. 86, Nr. 35.*)

P. Guttmann hat im Inhalt von Pockenpusteln bei einer 8jährigen Kranken 2 Arten von Coccen gefunden, den Staphylococcus pyogones aureus und einen indifferenten Coccus; er zweifelt nicht, dass sie auch in inneren Organen vorkommen dürften. (*Tagebl. d. 59. Naturf.-Vers. Berlin 86, 144.*)

Emmerich hat in der Luft eines Sektionssaales Erysipelcoccen nachweisen können. In diesem Saale waren zwei Erysipelinfectionen vorgekommen. Die Coccen wurden durch Cultur- und Infectionsversuche mit Bestimmtheit identificirt. (*Tageb l. d. 59. Naturf.-Vers. Berlin 86, 433.*)

Emmerich machte ferner die Beobachtung, dass man Meerschweinchen, welche mit Erysipelcoccenreinculturen inficirt worden waren, pathogene Bakterien verschiedener Art injiciren konnte, ohne dass die Thiere zu Grunde gehen. Wurden die Meerschweinchen nach der Infection getödtet, so fand

man nur Erysipelcoccen in den Organen, während von den nachträglich injicirten Bakterien nichts vorhanden war. In grosser Zahl wurden Versuche mit Milzbrandbacillen ausgeführt. Von 9 mit Erysipelcoccen vorgeimpften Kaninchen starben nur 2 (an Erysipel), während 7 am Leben blieben und sämmtliche 9 Milzbrandcontrolthiere der Infection erlagen. Ungünstigere Resultate ergaben die Versuche, die ausgebrochene Milzbrandinfection durch subcutane Injection von Erysipelcoccen zu heilen, während durch intravenöse Injection günstigere Erfolge erzielt wurden. Von 10 mit intravenöser Injection behandelten Thieren starben nur 4 und 6 wurden geheilt. — Die Vernichtung der Milzbrandbacillen im Körpergewebe kommt nicht durch die Erysipelcoccen selber zu Stande, sondern durch die unter deren Einfluss hochgradig irritirten Körperzellen, so dass Hoffnung vorhanden ist, auf dem gleichen Wege die Heilung anderer Infectionskrankheiten zu erzielen. (*Tagebl. der 59. Naturf.-Vers. Berlin 86, 145.*)

A. Cantani sprach über Giftigkeit der Cholerabacillen. Woher kommt die Choleragefahr? Die Bluteindickung reicht nicht hin, dieselbe zu erklären, man muss bei Leuten, die an Cholera sicca oder am raschesten Collaps zu Grunde gehen und in der Leiche nicht zu dickes Blut zeigen, eine Vergiftung annehmen. Das Gift kann von Ptomaïnen, von Secretion der Koch'schen Bacillen, von Giftigkeit der Bacillen selbst kommen.

Experimente an Hunden ergaben, dass die grösste Wahrscheinlichkeit für letztere existirt: Reinculturen von Cholerabacillen in Peptonfleischbrühe, welche durch Erhitzen auf 100° sterilisirt wurde und somit nur todte Bacillen enthielt, brachte, ins Peritoneum injicirt, die Symptome einer Choleravergiftung hervor, während einfache (sterile) Fleischbrühe bei Kontrolversuchen die Thiere ganz munter liess und während auch die Injection der Fleischbrühe mit lebenden Bacillen nicht immer choleraartige Symptome hervorbrachte. Dies lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass die todten Cholerabacillen, resorbirt, den Körper so vergiften, wie dies genossene giftige Schwämme thun. (*Tagebl. d. 59. Naturf.-Vers. Berlin 86, 380.*)

Garré (1) und Plaut (2) geben Methoden an zur Conservirung und event. Weiterzüchtung der Gelatineculturen:

1) Ein 2—5 cm grosses Stück der Gelatine, worauf die Culturen sich befinden, wird umschnitten, auf einen Objectträger ausgebreitet und hierauf entweder im Exsiccator oder an der Luft so lange getrocknet, bis es auf ungefähr $^1/_2$ bis $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens eingeschrumpft ist. Hierauf wird auf das Präparat 1 Tropfen einer erwärmten Glyceringelatine aufgegossen und ein Deckglas übergelegt. — Bei so behandelten Präparaten haben sich, nach Verf., die Contouren, Lagerung, Körnung und Farbe der Colonien schon 1 Jahr lang intact gehalten.

2) Man umschneidet die Cultur mit einem sterilisirten Messer und bringt sie dann auf einen Objectträger in einen sehr kleinen sterilisirten Wassertropfen. Sodann wird der Objectträger gelinde erwärmt, bis die Gelatine leicht dickflüssig wird, und ein Deckglas aufgelegt, das mit einem Lackring umgeben wird. Will man die Cultur später zur Weiterzüchtung wieder benutzen, so löst man den Lackring mit einer heissen Nadel, worauf man das Deckglas abheben und so zur Cultur gelangen kann. Aehnlich verfährt man bei der Conservirung einzelner Schichten einer Sticheultur. (*Durch Central-Bl. f. medic. Wissensch. 86, Nr. 35.*) *C. D.*

Vom Auslande.

Untersuchungen über Strychnin. — W. F. Löbisch und P. Schoop erhielten bei der Einwirkung von Zinkstaub auf Strychnin, indem sie feingepulvertes Strychnin mit der zehnfachen Menge Zinkstaub erhitzten — am besten im Bleibade und im Vacuum —, als Destillat ein schweres hellgelbes Oel, welches durch Auflösen in wenig Aether von übergerissenem Zinkstaub

und etwas überdestillirtem Strychnin getrennt und durch Verdunsten des Aethers rein erhalten wurde. Es löst sich in Alkohol mit blauer, bei grösserer Concentration der Lösung mit gelbgrüner Fluorescenz, zeigt noch basischen Charakter und hat die Zusammensetzung $C^{21}H^{22}N^{2}O$, enthält ein Atom Sauerstoff weniger als das Strychnin. Beim Liegen an der Luft wird es braun und fest — Bei der Destillation von Strychnin über rothglühenden Zinkstaub erhielten die Verf. eine Sublimation von gelben glänzenden Blättchen, die sich als Carbazol erwiesen, während an gasförmigen Producten Wasserstoff, Aethylen, Acetylen und Ammoniak nachgewiesen wurden. (*Monatshf. f. Chem. 7, 609.*) *C. J.*

Arbutin und Hydrochinon. — Diese beiden Körper, deren enger chemischer Zusammenhang als bekannt vorausgesetzt werden darf, sind von Hugo Laurentz in den thierischen Geweben und Excretionen nachgewiesen worden, und giebt Verfasser für dieselben eine Reihe charakteristischer Reactionen an. 1) Hydrochinon. Einige Tropfen des Froehde'schen Reagens färben den alkoholischen Verdampfungsrückstand violett, welche Farbe nach und nach dunkler wird und zuletzt in grün übergeht. Bromdämpfe bewirken im feuchten grauen Rückstande die Bildung stern- und bündelartig gruppirter, mikroskopischer Nadelkrystalle von schwarzgrüner Farbe, welche auf Zusatz von Ammon in ein intensives Grün, dann aber schnell in Braun umschlägt. Chlorwasser (oder Chlordämpfe) mit darauf folgendem Ammoniakzusatz bewirkt eine weniger scharf hervortretende Grünfärbung, ebenso die verdünnten Lösungen von Brombromkalium und Jodjodkalium. Einen schwarzen Niederschlag und einen charakteristischen, stechenden, an Jod erinnernden Chinongeruch erzeugt warme Silbernitratlösung, während Ferrichlorid zunächst grünes Hydrochinon bildet, welches im Ueberschuss von $FeCl^3$ in Chinon übergeht. Das in Harn, Blut und anderen organischen Substanzen aufgelöste, denselben nach Ansäuern mit H^2SO^4 durch Ausschütteln mit Benzol, Chloroform, Aether oder Essigäther wieder entzogene Hydrochinon gab dieselben charakteristischen Reactionen. Der nach dem Genuss von 0,10 g Hydrochinon binnen 12 Stunden gesammelte Harn gab nach dem Verdampfen noch eine erkennbare Reaction mit Froehde's Reagens; nach dem Genuss von 0,15 g stieg der Hydrochinongehalt des Urins so weit, dass der Verdampfungsrückstand desselben auch auf Ferrichlorid (Chinongeruch) und Silbernitrat reagirte, während Chlorwasser mit Ammoniak nur eine gelbe bis braune Färbung erzeugten. Die zur Trockne verdampfte Essigätherausschüttelung des mit 1 Proc. H^2SO^4 gekochten Harnes wurde nunmehr mit schwefliger Säure gekocht und nochmals mit Essigäther ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand gab mit Chlorwasser allein keine Reaction, färbte sich aber auf Zusatz von Ammon grün. Die physiologische Wirkung des Hydrochinons wird durch folgende Beispiele erläutert:

Kaninchen vertrugen 0,05—0,10 ohne Vergiftungssymptome, Katzen starben dagegen bei einer Gabe von 0,10 binnen 8 Stunden unter Starrkrampferscheinungen. Das Gift konnte im Blut, Harn, Gehirn und anderen Organen, nicht aber in den Muskeln und Faeces nachgewiesen werden. Im menschlichen Körper scheint die Abscheidung des Hydrochinons binnen 15 Stunden vollendet zu sein. Aehnlich verhält sich 2) das Arbutin, welches bei Katzen schon in einer Gabe von 1 g tödtlich wirkte, während Kaninchen diese Dosis noch gut vertrugen. Die Vergiftungserscheinungen sind erklärlicher Weise dieselben, wie beim Hydrochinon. Da bei der Isolirung des Arbutins ein Operiren mit H^2SO^4 umgangen werden muss (Arbutin + 4 Proc. H^2SO^4 = Traubenzucker + Hydrochinon), so geschieht dieselbe durch Ausschütteln der mit SO^2 versetzten Flüssigkeiten vermittelst Essigäther und Abdampfen der vereinigten Auszüge. Chloroform und Aether eignen sich hier weniger gut. Reactionen: Froehde's Reagens — wie bei Hydrochinon. Je 1 Tropfen concentrirter H^2SO^4 und verdünnte Ferri-

chloridlösung färben 0,00002 Arbutin beim Erhitzen dunkel kastanienbraun (Hydrochinon olivengrün). Silbernitrat erzeugt mit 0,001 Arbutin einen schwarzen Niederschlag, Chinongeruch nicht bemerkbar. Verdünnte Ferrichloridlösung bewirkt mit 0,001 Arbutin beim Erwärmen stahlgraue, Bromdämpfe mit darauf folgendem Ammonzusatz grüne, in braun übergehende Färbung. Chlorwasser löst das Glycosid farblos auf, doch wird die Lösung, wenn mehr als 0,0001 Arbutin zugegen ist, auf Zusatz von Ammon grün und zuletzt braun gefärbt. (Chinin, welches eine ähnliche Reaction giebt, lässt sich durch Essigäther nicht extrahiren.) Geschieht die Ausführung der zuletzt erwähnten Arbutinreaction unter gleichzeitigem Erwärmen, so werden mehr als 0,00002 Arbutin durch eine braune bis braunviolette Färbung angezeigt: mehr als 0,0001 Arbutin verräth sich in einer Zuckermischung nach Zusatz von H^2SO^4 durch eine röthliche Färbung, welche bald in blau und endlich in grün übergeht. (*Amer. Journal of Pharmacy Vol. 58 Nr. 9.*)
G. Gr.

Veränderung von sog. Wachstaffet. — Bei Gelegenheit einer Inspection der in verschiedenen Städten und Festungen Frankreichs für den Mobilisirungsfall aufgespeicherten Verbandmaterialvorräthe fiel es Balland auf, dass der sog. Wachstaffet, wenn er nicht an absolut trockenen Orten aufbewahrt war, sich verdorben und brüchig zeigte. Der betreffende Stoff wird erhalten durch wiederholtes Bestreichen einer feinen Gaze mit gekochtem Leinöl und jedesmaliges Trocknenlassen an der Luft. Die nähere Untersuchung des verdorbenen Stoffes durch Ausziehen mit Wasser zeigte nun, dass sich darin bedeutende Mengen sowohl organischer Säuren, als auch ganz besonders von Schwefelsäure vorfanden. Letztere ist ohne Zweifel in den Stoff gelangt durch Verwendung eines mit Hülfe von Metallsulfaten hergestellten gekochten Leinöls. Durch lange Einwirkung von Feuchtigkeit fand wohl eine Zersetzung unter Freiwerden von Schwefelsäure statt, und diese letztere zerstörte dann das Gewebe. Die Verwendung eines anders bereiteten Oeles erscheint sowohl hierfür, als für Malerleinwand und Malerfarben sehr gerathen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. 15, p. 18.*)

Zur chemischen Lichtwirkung hat Duclaux interessante Beiträge geliefert. Nach ihm wirkt das Sonnenlicht bald mit, bald aber auch ohne Unterstützung durch Wärme in ähnlichem Sinne, wie die Microben, indem es gleich diesen zusammengesetzte Molecüle in einfachere Atomgruppen auflöst. Zu letzteren gehören stets die Endproducte der Oxydation: Wasser und Kohlensäure. Aber auch andere, noch weiter oxydirbare und unter den Einflüssen, welche sie erzeugen, relativ stabile Atomcomplexe erscheinen bei jenen Vorgängen als temporäre oder definitive Rückstände der durch Licht hervorgerufenen Zersetzung einer Reihe der verschiedensten Verbindungen. Diese Rückstände oder, wenn man will, Producte unvollständiger Zerlegung sind beinahe stets die gleichen, wie diejenigen, welche sich bei der Fermentwirkung ergeben. Ein gutes Beispiel für diesen Parallelismus liefert der Zucker. Bekanntlich bleibt die Saccharose als solche von den Microben unangetastet. Genau so verhält sie sich gegen den Einfluss des Sonnenlichtes, denn innerhalb dreier Sommermonate wird sie durch dieses in neutraler oder alkalischer Lösung nicht im mindesten verändert. Leichtes Ansäuern, selbst mit einer organischen Säure, genügt, um rasche Invertirung durch das Sonnenlicht hervorzurufen. Einmal in Glycose übergegangen, findet eine weitere Veränderung durch Lichteinfluss nicht mehr statt, so lange die Lösung schwach sauer bleibt. Dagegen verfällt die Glycose in alkalischer Lösung unter jenem Einflusse leicht weiterer Zerstörung, wobei wenigstens vorübergehend die Bildung brauner Ulminsubstanzen vor sich geht, wenn fixe Alkalien zugegen sind, während bei Anwesenheit von Ammoniak keine Färbung zu bemerken ist. Im Uebrigen ist der Vorgang in beiden Fällen im Grunde der gleiche. Bei Luftzutritt wird Sauerstoff absorbirt und es entsteht neben einer Reihe von Oxydationsproducten, worunter Kohlensäure,

Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure die stabilsten sind, als Reductionsproduct Alkohol, und zwar in der durchschnittlichen Menge von 3 Procent, höchstens bis zu 5 Procent steigend und zusammen mit der entstandenen Kohlensäure etwa 10 Procent des verschwundenen Zuckers betragend.

Noch eine weitere, besonders merkwürdige Uebereinstimmung zwischen diesen Lichtwirkungen und dem Einflusse der Microben zeigt sich darin, dass, wie die durch Fermente hervorgerufene Alkoholgährung, so auch diese Alkoholbildung durch Lichtwirkung sogar ohne Sauerstoffzutritt durch eine Art innerer Verbrennung vor sich gehen kann. Wird eine alkalische sterilisirte Glykoselösung im luftleeren Raume dem Sonnenlicht ausgesetzt, so erfolgt auch hier eine theilweise Spaltung in Weingeist und Kohlensäure.

Ferner ist hier wie dort die Alkoholbildung nicht auf echte Glykose beschränkt, sondern findet auch bei Lactose und Lactaten unter Lichteinwirkung statt. Endlich erstreckt sich die Analogie mit der Fermentalkoholgährung noch auf den Umstand, dass je nach den besonderen Verhältnissen neben Alkohol verschiedene andere Producte entstehen können. Während z. B. Calciumlactat unter Einwirkung von Licht und Luft Weingeist und Calciumacetat liefert, so entsteht statt des letzteren Calciumbutyrat, wenn der Sauerstoff nicht von der Luft, sondern einem zugesetzten Quecksilberoxydsalze entnommen wird. *(Ac. d. sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. 14, p. 569.)*

Alkoholgährung von Dextrin und Stärke wird durch die gewöhnliche Hefe (Saccharomyces) nicht veranlasst, dagegen fanden Gayon und Dubourg, dass eine bestimmte Mucorart, dem Mucor circinelloïdes nahe verwandt, die Saccharification jener beiden Kohlehydrate herbeizuführen und dieselben damit für den Endzweck, die Erzeugung von Alkohol, nutzbar zu machen vermag. Das Maximum der Weingeistbildung und Ausbeute wird also für Maischgut, welches, wie z. B. Bierwürze, neben Zucker auch Amylum und Dextrin enthält, dann erreicht werden, wenn neben der echten Hefe auch jener Mucor vorhanden ist. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm et de Chim. 1886, T. 14, p. 567.)*

Die Nebengährungen, welche bei der Alkoholgährung sehr häufig nebenher laufen und die Ausbeute an Weingeist durch ihren Zuckerverbrauch nicht unerheblich schmälern, sind eine sehr unerwünschte Erscheinung, deren Grund in dem Vorkommen anderweitiger Microorganismen neben der echten Hefe zu suchen ist. Allerdings lassen sich jene Nebengährungen durch Verwendung von Hefe aus Reinkulturen vermeiden, allein immerhin müssen dann auch sterilisirte Gährungsmaterialien verwendet werden, was in der Grossindustrie seine bedeutenden Schwierigkeiten hat. Versuche, durch Zusätze bekannter Antiseptica die Nebengährungen zu sistiren, zeigten, dass von den bekannteren Stoffen allein Gerbsäure hierzu im Stande ist, und zwar in der Menge von etwa 1 g pro Liter Maischgut. Nun haben aber Gayon und Dupetit gefunden, dass 0,1 g Wismuthsubnitrat die gleichen, ja sogar insofern noch bessere Dienste thut, als es im Gegensatz zu Tannin auch die Thätigkeit des Mycoderma aceti lahm legt und die Alkoholausbeute um etwa 7 Proc. erhöht. Leider ist das Mittel kostspielig. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. 14, p. 565.)*

Kermes zum Veterinärgebrauch lässt Roussel auf kaltem Wege herstellen, indem feinst gepulvertes rohes Schwefelantimon mit seinem halben Gewicht 85 gradiger Soda trocken aufs Innigste gemengt und dann mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt wird. Sobald letzterer zu erstarren droht, erfolgen neue Wasserzusätze. Nach 1—2 Tagen hat die ursprünglich schwarze Masse eine kastanienbraune Farbe angenommen, worauf man dieselbe noch einige Wochen sich selbst überlässt, um dann nach geeigneter Verdünnung mit Wasser den gebildeten Kermes auf einem Filter zu sammeln, und nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction des Wasch-

wassers in geeigneter Weise zu trocknen. (*Arch. de Pharm. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. 14, p. 557.*)

Pillen mit Eisenchlorür sollen sich nach Simon sehr lange unverändert halten, wenn man Eisenchlorür 5, Zuckerpulver 1, Eibischwurzelpulver 1, Traganthpulver 0,2 g mit Syrupus simplex zur Masse anstösst, 50 Pillen daraus formt, diese in Eisenpulver rollt, dann mit ätherischer Lösung von Tolubalsam befeuchtet, in Zucker rollt, dessen Ueberschuss nach dem Trocknen absiebt und nun einen zweiten Ueberzug von Tolubalsam anbringt, wozu eine Lösung von 1 Th. mit Wasser erschöpften, bei der Bereitung des Tolubalsamsyrups als Rückstand verbleibenden Balsams in 2 Th. Aether sich am besten eignen soll. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. 14, p. 556.*)

Für die aräometrische Bestimmung des Weingeistgehaltes der Weine tritt Bouriez nachdrücklich ein. Er zeigt an der Hand eines grösseren, hier füglich nicht wiederzugebenden Tabellenapparates, wie durch zwei einfache densimetrische Bestimmungen mit der gleichen Senkwaage, von denen die zweite nach dem Verjagen des Weingeistes durch Kochen und Wiederherstellung des alten Volumens durch Wasserzusatz stattzufinden hat, der Weingeistgehalt durch Rechnung untrüglich ermittelt werden kann. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. 14, p. 549.*)

Syrupus Aurantii Corticis wird in tadelloser Qualität, nicht zur Gährung gelangend, reich an Aroma, Bitterstoff und adstringirenden Substanzen erhalten, wenn man nach Simon 100 g grob gepulverte bittere Orangenschalen mit 200 g Weingeist im Deplacirungsapparat 24 Stunden macerirt, dann den Alkohol durch destillirtes Wasser verdrängt und soviel von letzterem durchlaufen lässt, bis 1230 g Colatur erhalten sind, in welcher man den grob zerstossenen Zucker in der Menge von 1800 g bei Wasserbadtemperatur löst und heiss filtrirt. Das so gewonnene Präparat soll von unbegrenzter Haltbarkeit sein. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1886, T. 14, p. 545.*)

Methylal. — Dieses in den Arzneischatz durch Personali neu eingeführte Hypnoticum ist durch eben diesen auch genau studirt worden. Dasselbe besitzt die atomistische Formel $C^3H^8O^2$ und ist synonym mit Methylendimethylat, Dimethylaldehydäther und Formodimethylaldehydäther. Es wurde erstmals 1839 von Malagutti dargestellt durch Behandeln des Destillationsproductes von Methylalkohol, Braunstein und Schwefelsäure mit Kalihydrat. Man kann es betrachten als Formèn, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch zwei Moleküle Methyloxyd ersetzt sind.

Es bildet eine sehr bewegliche, farblose Flüssigkeit, welche Lackmus schwach röthet, sehr flüchtig ist und auf der Hand verdunstet sehr starkes Kältegefühl hervorruft. Seine Dämpfe sind nicht entzündlich. Es riecht gleichzeitig nach Essigäther und Chloroform und schmeckt brennend aromatisch. Sein spec. Gewicht ist = 0,8551, der Siedepunkt liegt bei 42°. Es löst sich leicht in Wasser, Weingeist, fetten und ätherischen Oelen. Zur Erzeugung des lethalen Effectes bei Hunden ist etwa 1 g pro Kilo Körpergewicht ausreichend.

Zur therapeutischen Anwendung gelangt das Methylal gemischt mit seinem 6fachen Gewicht Mandelöl als Liniment oder mit ebensoviel Wachssalbe gemengt gleichfalls äusserlich, als Mittel gegen Zahnschmerz mit 4 Th. Cocatinctur zusammen, als Clysma: 1 g Methylat in 125 g Aqua gummosa, sodann innerlich als Mixtur von 1 g Methylal mit 110 g Aqua und 40 g Syrup. Rib. und endlich als Syrup, welcher auf 100 Th. Syrup. simpl. 1,5 Th. Methylal enthält.

Hypodermatisch verwendet wirkt es als Hypnoticum, äusserlich als Anaestheticum, innerlich gegeben soll es nervöse Schmerzen im Verdauungstractus beseitigen. Als Hypnoticum verwendet, erzeugt es sofort einen ruhigen, tiefen, von keiner späteren Störung des Wohlbefindens gefolgten Schlaf, welcher jedoch in Folge der raschen Elimination des Mittels nur von kurzer

Dauer ist. Der Herzschlag wird etwas rascher, der Blutdruck etwas geringer, die Respiration seltener und tiefer. (*Les nouv. rem. par Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. 15, p. 33.*)

Die Eiweissreagentien sind bezüglich des Grades ihrer Empfindlichkeit von Simon einer vergleichenden Untersuchung unterworfen worden. Es kamen zur Vergleichung: 1) einfaches Erwärmen; 2) Erwärmen der betreffenden, mit ihrem gleichen Volum gesättigter Natriumsulfatlösung gemischten Flüssigkeit nach Zusatz eines Tropfens Essigsäure; 3) Schichtung mit Salpetersäure; 4) Millon's Reagens; 5) Robert's Reagens; 6) Erbach's Reagens und endlich 7) Méhu's Reagens, welches aus einer Mischung von 1 Th. Phenol mit 1 Th. Essigsäure und 2 Th. Wasser besteht. Der Verf. erklärt das letztgenannte unbedingt für das empfindlichste und vertrauenswürdigste. (*Journ. de méd. de Par. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. 15, p. 31.*)

Kürbiskernöl, welches von Alters her als Volksarzneimittel sich eines gewissen Rufes erfreut, ist von Merckling neuerdings untersucht worden. Dasselbe zeigt kalt oder warm gepresst eine bräunlichrothe Farbe, hat ein spec. Gewicht von 0,92, reagirt nicht auf Lackmus, wird von Weingeist nur spurweise gelöst, ertheilt demselben aber gleichwohl eine gelblichgrüne Farbe. Durch die Einwirkung von Untersalpetersäure wird es erst nach 24 Stunden ein wenig dickflüssig und dabei braunroth gefärbt. Mit Schwefelsäure färbt es sich anfangs grün, dann braun. Mit seinem halben Volum einer Lösung von 1 Th. Silbernitrat in 2 Th. Wasser und 50 Th. absolutem Alkohol durchgeschüttelt und einige Secunden erwärmt, zeigt es keine Veränderung. Erst nach 12 Stunden erscheint das Silber theilweise reducirt. Nach dem Dieterich'schen Verfahren verseift, bedarf es hierzu 0,19927 Th. Kalihydrat, welcher Verbrauch durch die Restmethode bestimmt wird. Das Oel enthält kein Olein, wohl aber die Glycerylester der Linoleïnsäure und gehört zu den trocknenden Oelen. (*Journ. de Pharm. d'Alsace-Lorr. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. 15, p. 30.*)

Gentianaviolett und Fuchsin im Wein werden nach Bernède sehr einfach dadurch nachgewiesen, dass man 10 g Phenol in 1 g Alkohol und 60 g Aether löst und dann 10 ccm des zu untersuchenden Weines mit 5 ccm dieses Phenoläthers in einem Reagircylinder durchschüttelt. Nach sehr kurzer Ruhe wird der Aether bei reinem Wein farblos, bei mit Fuchsin oder Gentianaviolett gefärbtem roth oder violett gefärbt obenauf schwimmen. Die Reaction gelingt noch vortrefflich, wenn im Liter Wein 0,1 mg Fuchsin oder 1 mg Gentianaviolett enthalten sind. (*Bull. de la Soc. de Pharm. de Bordeaux p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. 15, p. 29.*)

Betelblätter, von Piper Betle abstammend, werden von dem auf Java thätigen Arzte Kleinstück als werthvolles Heilmittel bei catarrhalischen Affectionen, sowie als Antisepticum, dringend empfohlen. Dieselben liefern bei der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel, von welchem 1 Tropfen in 140 g Wasser gelöst zum Gurgeln und Inhaliren bei Diphtherie und Entzündung der Athmungswege verwendet werden soll. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. 15, p. 28. p. Journ. de Pharm. d'Als.-Lorr.*)

Ueber Acetanilid, welches bekanntlich die wissenschaftliche Bezeichnung des neuerdings unter dem Namen Antifebrin immer mehr in Aufnahme kommenden Antipyreticum ist, macht Yvon Mittheilungen bezüglich der Darstellung und Prüfung. Er erhielt eine vorzügliche, 400 g betragende Ausbeute, wenn er 372 g reinstes Anilin mit 240 g Eisessigsäure 4 Stunden lang in einem mit Rückflusskühler versehenen Literkolben zum Sieden erhitzte und dann im Sandbad aus einer Retorte den Ueberschuss beider Ingredientien abdestillirte, was der Fall ist, sobald die Temperatur 260° erreicht hat. Der nach dem Erkalten erstarrte Rückstand bildet das Rohacetanilid, welches

dann entweder durch Sublimation oder practischer durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt wird. Yvon giebt den Schmelzpunkt zu 101° an, während er sonst zu 113° fixirt wird, welche letztere Zahl auch mit der eigenen Beobachtung des Referenten genau übereinstimmt. Das sublimirte Präparat ist weisser und leichter als das krystallisirte, dessen Aussehen sehr demjenigen der Borsäure gleicht. Von dem zur arzneilichen Anwendung bestimmten Acetanilid ist neben vollständiger Geruchlosigkeit und Farblosigkeit, auch im geschmolzenen Zustande, vollkommene Flüchtigkeit beim Erhitzen zu verlangen. Ferner darf beim Zusatz von etwas gelöstem Natriumhypobromit zu einer Verreibung von Acetanilid mit Wasser keine Orangefärbung weder der Flüssigkeit noch des sich dann gleichzeitig bildenden Niederschlags auftreten, wodurch sich die Gegenwart von Anilin verrathen würde. Bei reinem Antifebrin bleibt die Mischung klar und hellgelb.

Wird Acetanilid in einer Porzellanschale erhitzt und dann etwas Mercuronitrat darauf geworfen, so entsteht eine intensive Grünfärbung, eine Reaction, welche auch zum Nachweis des Antifebrins im Harn benutzt werden kann, wenn man diesen mit Chloroform ausschüttelt und den Verdunstungsrückstand des letzteren mit dem Quecksilbernitrat erhitzt. Der bei dieser Reaction entstehende grüne Körper ist in Weingeist löslich. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. 15, p. 20.*)

Die electrische Zimmerbeleuchtung, welche sich seit Einführung der Glühlichtlampen, wie es scheint, in Pariser Privatwohnungen fortschreitend einbürgert, birgt nach Sambuc eine Reihe von Gefahren in sich, da zu diesem Zwecke keine Dynamos, sondern, da auch die Accumulatoren noch sehr viel zu wünschen übrig lassen, Lokalbatterien und zwar solche mit amalgamirten Zinkplatten und verdünnter Schwefelsäure beschickt verwendet werden. Ist das Zink schlecht oder ungenügend amalgamirt oder unrein, so wird nicht nur die Entwicklung von Wasserstoff so stürmisch, dass heftige Erhitzung und Springen der Zellenwände eintritt und, wenn die Batterie in kleinem, geschlossenem Lokal aufgestellt ist, bei dessen Betreten mit einem Licht Knallgasexplosionen drohen, sondern es kommt ferner zur Entbindung von Arsenwasserstoff, Kohlenwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Schwefelwasserstoff, welche theils direct gefahrbringend giftig, theils durch ihren unangenehmen Geruch lästig sind. Es wird daher eine Reihe von Vorsichtsmaassregeln empfohlen. Man soll keine Glaszellen, sondern nur solche von Porzellan oder Steinzeug verwenden, weil diese weniger leicht dem Zerspringen ausgesetzt sind. Sodann soll nur vorräthig verdünnte und wieder erkaltete Schwefelsäure zur Füllung der Batterie benutzt werden. Ferner ist die Verwendung von Elementen mit getrennten Zellen anzurathen, damit in eine derselben Quecksilber zu dem Zink gegeben werden kann, wodurch die Amalgamirung dauernd erhalten bleibt. Wenn möglich, soll die Batterie nicht nahe bei bewohnten Räumen, sondern im Keller oder in Anbauten in Hof oder Garten aufgestellt werden und dabei ist dann und wann deren Gang zu controliren. Endlich ist auf arsenfreies Zink und auf den Bezug der Batterien von renommirten Installateuren Werth zu legen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. 15, p. 23.*)

Cayaponin, aus den Früchten der zu den Cucurbitaceen gehörenden brasilianischen Cayaponia Cabocla Mart. gewonnenes Glykosid von scharfem und bitterem Geschmack, in reinstem Zustande feine, leichte weisse Krystallnadeln bildend, hält Peckolt auf Grund umfassender vergleichender Untersuchungen, welche sich aber, wie es scheint, nicht auf die Elementaranalyse erstreckt haben, für wahrscheinlich identisch mit Elaterin. (*Revist. Pharm. do Rio de Jan. 1886, Octob. Nr. 3.*) Dr. G. V.

C. Bücherschau.

Gaea. Natur und Leben. Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse, sowie der Fortschritte der gesammten Naturwissenschaften, herausgegeben von Dr. Herm. Klein. Verlag von Ed. H. Meyer, Leipzig.

Von dieser allen Freunden der Naturwissenschaften wohl bekannten Zeitschrift sind das Januar- und Februar-Heft des 23. Jahrgangs ausgegeben. Redaction und Verlagsbuchhandlung haben es verstanden, durch gediegene Arbeiten sich in der Gunst der gebildeten Kreise zu befestigen und die Namen der zahlreichen Mitarbeiter bürgen dafür, dass auch in dem neuen Jahrgang den berechtigten Ansprüchen Rechnung getragen wird, wie denn auch der Verleger bezüglich der äusseren Ausstattung — gutes Papier, scharfer Druck — das gleiche Streben documentirt. Den beigegebenen zahlreichen Text-Illustrationen verspricht derselbe besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, den Holzschnitten auch Lichtdruckblätter beizufügen und ist in den vorliegenden ein wesentlicher Fortschritt nicht zu verkennen. Was nun den Inhalt der beiden Hefte, der in der bisherigen Reihenfolge geordnet ist, anbelangt, so beginnt das erste mit einer Schilderung und Beschreibung der auf dem Gipfel des 1480 m hohen Mount Hamilton in Californien aufgestellten Lick Sternwarte, deren Montirung im Monat April vollendet sein soll. Dieselbe zeigt wahrhaft gigantische Dimensionen, die Luftverhältnisse auf dem Berge sollen den Beobachtungen ausserordentlich günstig sein und man hofft, dass unter der Direction des Herrn Ed. Holden wichtige Entdeckungen und Aufschlüsse erfolgen werden. Wir finden weiter eine Abhandlung von Dr. Klein über allgemeine und locale Wettervoraussage, in welcher derselbe nachweist, dass die Vorausbestimmung des Wetters mit Hilfe der synoptischen Wetterkarten, zu denen der Telegraph aus aus dem grössten Theil von Europa das Material liefert, durchaus keine Resultate von entsprechendem praktischen Werth gewährt, dass dieselben weit hinter den bescheidensten Ansprüchen zurücktreten und von Wetterbestimmungen auf längere Zeit hinaus gar keine Rede sein kann. Verfasser verspricht sich bessere Erfolge, wenn zunächst die Telegrammgebühren für die meteorologischen Depeschen der Seewarte auf ein Minimum herabgemindert und dadurch den kleineren Localblättern und ihren Lesern zugänglich gemacht werden, unter denen sich dann auch sicher Beobachter finden würden, die mit dem Charakter der Witterung an ihrem Wohnorte vertraut, unter Berücksichtigung derselben und bei richtiger Himmelsbeobachtung zutreffendere locale Prognosen aufzustellen bald in der Lage sein dürften. Prof. Dr. Hinze-Breslau behandelt den Mittelrhein und sein Vulkangebiet, schildert die verschiedenen Stadien der vulkanischen Thätigkeit daselbst und giebt uns einen wissenschaftlich interessanten Einblick in das geologische Gebiet desselben. S. 46 — 52 bringen einen Lebensabriss des um die Erforschung Afrikas hochverdienten Reisenden Ed. Rüppel aus Frankfurt a/M. Das Februar-Heft beginnt mit einer Abhandlung von Th. Winkler „der Nil in Aegypten", den er nicht nur als Schöpfer des fruchtbaren Bodens, sondern auch als den vielleicht interessantesten und merkwürdigsten Strom unseres Planeten bezeichnet. Er bespricht die Regenverhältnisse des nördlichen Abessiniens, die fast ununterbrochen von April bis September von der Hochebene herabströmenden, die Nebenflüsse füllenden Wassermengen, die Kanalisations- und Bewässerungsanlagen, wie auch die verschiedenen Culturen. S. 78—83 finden wir die Wiedergabe eines Vortrages von Dr. Sievers, betreffend dessen Reise in Sierra Nevada de Santa Marta. Prof. Eug. Reimann in Hirschberg berichtet über Gewittererscheinungen im Riesengebirge, insbesondere auf der Schneekoppe. — Den grösseren Auszügen und Abhandlungen schliesst sich wie bisher der astronomische Kalender an; den Schluss der Hefte bilden kurze Besprechungen neuer Entdeckungen und wissenschaftlicher Beobachtungen

und unter der Rubrik „Vermischte Nachrichten“ werden weitere hierauf bezügliche Mittheilungen gebracht.

Köhler's Medizinal-Pflanzen in naturgetreuen Abbildungen mit kurz erklärendem Text. Atlas zur Pharmacopoea germanica etc. von G. Papst. Gera-Untermhaus.

Zur Besprechung sind die Lieferungen 22, 23 und 24 eingegangen, in denselben finden wir die Abbildungen von Aspidium filix mas Sw., Potentilla Tormentilla Schrnk., Foeniculum capillaceum Gilib., Oenanthe Phellandrium Lamarck, Triticum vulgare L. und Triticum repens L., von aussereuropäischen Cinnamomum Cassia Blume und Erythroxylon Coca Lam. Lieferung 24 enthält Cinnamomum zeylanicum Breyn., Cinchona Calysaya Wedd., von denen die vorhergehende Lieferung schon den Text gebracht, und ausser diesen noch Hagenia abyssinica Willd. und Brassica junica Hooker fil. et Thomson. Bei den wiederholten Besprechungen der seither erschienenen Lieferungen des nun vollendeten ersten Bandes haben die Abbildungen stets die höchste Anerkennung gefunden, aber auch die oben angeführten verdienen ein gleiches Lob. Sie sind theils nach der Natur aufgenommen, theils unter Benutzung der Vorlagen von Berg, Lürssen, Heine, Karsten etc. und was Colorit und Habitus anbelangt, möglichst naturgetreu wiedergegeben. Wo es angeht, finden wir die Pflanze in natürlicher Grösse gezeichnet, andernfalls einen blühenden Zweig und daneben die Endorgane, Blüthen- und Fruchttheile, einzeln in natürlicher Grösse und vergrössert berücksichtigt. Dass auch der begleitende Text allen berechtigten Anforderungen entspricht, ist wiederholt hervorgehoben, somit der Wunsch, dass das schöne Werk eine allseitige Aufnahme in den betreffenden Kreisen finden möge, wohl begründet.

Jena. *Bertram.*

Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie. Neu bearbeitet von Dr. A. Michaelis, Professor der Chemie an der technischen Hochschule zu Aachen. Fünfte umgearbeitete Auflage. In vier Abtheilungen. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und mehreren Tafeln, zum Theil in Farbendruck. Braunschweig. Druck und Verlag von Fr. Vieweg & Sohn. 1886.

Von Michaelis anorganischer Chemie, welche zugleich den zweiten Band von Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuch der Chemie bildet, liegt nunmehr die erste Hälfte der zweiten Abtheilung vor. Es genügt bei der anerkannten Vorzüglichkeit dieses grossen Werkes, das Erscheinen eines neuen Theiles desselben zu signalisiren. Es sei deshalb hier nur kurz der Inhalt des vorliegenden Buches wiedergegeben. Dasselbe bespricht die Metalle der Aluminiumgruppe: Aluminium, Gallium und Indium, der Cergruppe: Yttrium, Erbium, Terbium, Ytterbium und Scandium (das von Mendelejeff vorausgesagte und von ihm Ekabor genannte Element), die ebenfalls erst in jüngster Zeit entdeckten Elemente Philippium, Decipium, Samarium und Holmium, die aber alle noch wenig untersucht sind und sich vielleicht theilweise als identisch erweisen werden, ferner Cer, Lanthan und Didym und endlich von den Metallen der Eisengruppe: Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, das Mangan und einen Theil der Eisenverbindungen.

Um einen kleinen Beweis von der Ausführlichkeit zu geben, mit der die einzelnen Elemente und ihre Verbindungen abgehandelt werden, sei mitgetheilt, dass dem Aluminium nicht weniger als 320 Seiten gewidmet sind, darunter befinden sich ausführliche, durch gediegene Holzstiche illustrirte Abhandlungen über Ultramarin, Cement, Glas und Porzellan, welche jedem specifisch technologischen Werke zur grössten Ehre gereichen würde.

Geseke. Dr. *Jehn.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. April.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 7. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 7.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

C. Bücherschau.

Ausgegeben den 15. April.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaction (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mittheilungen an die Archiv-Verwaltung (Med.-Ass. Pusch in Dessau) einzusenden.

Im Selbstverlage des Vereins. — In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.

Anzeigen.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 7. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Arbeiten der Pharmakopöe-Commission des deutschen Apotheker-Vereins.

Acidum salicylicum.

Salicylsäure.

Leichte, weisse, nadelförmige Krystalle oder ein lockeres, weisses, krystallinisches Pulver von süsslich-sauerem, kratzendem Geschmacke, in 538 Theilen kalten Wassers, leicht in heissem Wasser und heissem Chloroform, sehr leicht in Weingeist und in Aether löslich, bei etwa 160° schmelzend, dann, vorsichtig erhitzt, unzersetzt, bei schnellem Erhitzen aber unter Entwickelung von Carbolsäuregeruch flüchtig. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dauernd blauviolett, in starker Verdünnung violettroth gefärbt.

Von dem 6fachen Gewichte kalter Schwefelsäure werde die Salicylsäure fast ohne Färbung aufgenommen. Schüttelt man die Lösung der Säure in überschüssigem Natriumcarbonat mit Aether, so darf dieser beim Verdunsten *nur einen unbedeutenden*, *nicht nach Carbolsäure riechenden* Rückstand lassen. Der beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Lösung bleibende Rückstand sei vollkommen weiss. Die Lösung in 10 Theilen Weingeist werde nach dem Zusatze von wenig Salpetersäure durch Silbernitrat nicht verändert.

Nach dem Wortlaute der Ph. Germ. II soll der mit der Lösung der Salicylsäure in überschüssiger Soda geschüttelte Aether beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen. Diese Prüfung zielt auf eine Verunreinigung der Säure mit Phenol. Wenngleich eine hiermit verunreinigte Salicylsäure bei einigermaassen bedeutendem Gehalte schon an sich einen Phenolgeruch besitzt, ist dennoch die in Frage stehende Methode wohl geeignet, auch sehr geringe Beimengungen von Carbolsäure nachzuweisen. Dies geschieht aber nicht durch die einfache Bestimmung, dass der Aether beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen dürfe, denn der Aether entzieht der wässerigen Salzlösung immerhin geringe Mengen Natriumsalicylat, welche

als wässerige Tropfen zurückbleiben und zu einem weisslichen Beschlage eintrocknen. Es ist nun zu verlangen, dass dieser an sich unbedeutende Rückstand keine Carbolsäure enthalte. Dies durch Reactionen nachzuweisen, erscheint unnöthig, da sich schon sehr geringe Quantitäten Carbolsäure — beispielsweise 0,002 g in 1 g Salicylsäure d. i. $^1/_5$ Procent — unverkennbar und deutlich durch den Geruch erkennen lassen. Derselbe ist freilich zufolge der Flüchtigkeit der Carbolsäure vergänglich, was eine unverweilte Beurtheilung nöthig macht.

Acidum sulfuricum.

Schwefelsäure.

Farb- und geruchlose, in der Wärme flüchtige Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, von 1,836 bis 1,840 spec. Gewicht, in 100 Theilen 94 bis 97 Theile Schwefelsäure enthaltend, in welcher nach Verdünnung mit Wasser durch Barymnitrat ein weisser, in Säuren unlöslicher Niederschlag erzeugt wird.

Mit dem 5fachen Volumen Weingeist vorsichtig verdünnt, darf sie auch nach längerer Zeit nicht getrübt werden. 10 ccm der mit dem 5fachen Volumen Wasser vermischten Säure dürfen, mit 3 bis 4 Tropfen Kaliumpermanganatlösung versetzt, letztere in der Kälte nicht sogleich entfärben.

Mit dem 20fachen Volumen Wasser verdünnt, darf die Säure weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Silbernitrat noch, nach Uebersättigung mit Ammoniak, durch Schwefelammonium verändert werden. Mit dem gleichen Volumen Ferrosulfatlösung überschichtet, darf sie keine braune Zone zeigen.

Werden 2 ccm der Säure mit 2 ccm Salzsäure, worin ein Körnchen Natriumsulfit gelöst worden, überschichtet, so darf weder eine röthliche Zwischenzone, noch beim Erwärmen eine rothgefärbte Ausscheidung entstehen.

2 ccm der Säure mit 10 ccm Wasser verdünnt, dürfen nach Zusatz von Jodlösung und Zink unter den bei Acidum hydrochloricum erwähnten Bedingungen das mit der concentrirten Silberlösung (1 = 2) benetzte Papier nicht verändern.

Vorsichtig aufzubewahren.

Bei der reinen Schwefelsäure muss eine Prüfung auf Selen aufgenommen werden. Die in obiger Weise ausgeführte Probe zeigt $^1/_4$ mg selenige Säure in 2 ccm Schwefelsäure durch eine rothe Zwischenzone an. Während zur Ausscheidung des Selens aus der selenigen Säure schweflige Säure allein hinreicht, verlangt die Reduction dieses Elementes aus der Selensäure ein

Erhitzen mit Salzsäure. Daher richtet sich die zweite Hälfte der vorgeschlagenen Prüfung auf etwa vorhandene Selensäure.

Acidum sulfuricum crudum.

Rohe Schwefelsäure.

Klare, farblose bis bräunliche Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, in 100 Theilen mindestens 91 Theile Schwefelsäure enthaltend. Spec. Gewicht nicht unter 1,830.

Mit dem drei- bis vierfachen Volumen Salzsäure und mit einem Streifen Zinnfolie versetzt, darf sich die Säure nicht sofort bräunen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Aus den bereits bei Acidum hydrochloricum crudum entwickelten Gründen war auch bei der rohen Schwefelsäure eine Arsenprüfung aufzunehmen. Durch Arsen verunreinigte Chemikalien gehören eben nicht in die Apotheke und können auch in der Veterinärpraxis Schaden anrichten. Diese Arsenprobe braucht aber nicht eine so überausempfindliche zu sein, wie bei der Prüfung der reinen Schwefelsäure. Sie wurde daher derjenigen nachgebildet, welche bereits bei der rohen Salzsäure in Vorschlag gebracht worden ist.

Acidum sulfuricum dilutum.

Verdünnte Schwefelsäure.

Eine Mischung von

Fünf Theilen Wasser 5

mit

Einem Theile Schwefelsäure . . . . 1.

Spec. Gewicht 1,110 bis 1,114.

Acidum tannicum.

Gerbsäure.

Weisses oder gelbliches Pulver oder glänzende, kaum gefärbte, lockere Masse, mit gleichviel Wasser und mit 2 Theilen Weingeist eine klare, schwach, eigenthümlich, nicht nach Aether riechende, sauer reagirende und zusammenziehend schmeckende Lösung gebend, löslich in 8 Theilen Glycerin, unlöslich in absolutem Aether. Aus der wässerigen Lösung (1 = 5) wird durch Zusatz von Schwefelsäure oder von Kochsalz die Säure abgeschieden; Eisenchlorid erzeugt einen blauschwarzen, auf Zusatz von Schwefelsäure wieder verschwindenden Niederschlag.

Die Lösung in 5 Theilen Wasser muss auf Zusatz eines gleichen Volumens Weingeist klar bleiben, und die weingeistige Flüs-

sigkeit darf sich auch durch Hinzufügung von 0,5 Volumen Aether nicht trüben.

1 g hinterlasse beim Einäschern keinen wägbaren Rückstand.

Bei der Bestimmung der Ph. Germ. II: „1 g hinterlasse beim Einäschern einen unwägbaren Rückstand“ wurde das Bedenken geäussert, es könne in Streitfrage kommen, was ein unwägbarer Rückstand sei. Da nun 1 g gutes Tannin viel weniger als 0,001 g Asche hinterlässt, die in den Apotheken allgemein erforderlichen Gewichtssätze jedoch keine Bruchtheile eines Milligramm enthalten, so erscheint obiger Ausdruck wohl unzweifelhaft. Uebrigens wurde er aus der positiven Form: „1 g hinterlasse einen unwägbaren Rückstand“ in die negative Form gebracht: „1 g hinterlasse keinen wägbaren Rückstand“, da ja auch das Tannin von der Reinheit sein kann, dass es ohne allen Rückstand verbrennt.

Chinioïdinum.

Chinioïdin.

Braune oder schwarzbraune, harzähnliche Masse, leicht zerbrechlich, mit muscheligem, glänzendem Bruche, in Wasser wenig löslich, *beim Sieden darin schmelzend;* leicht löslich in angesäuertem Wasser, Weingeist und Chloroform *zu sehr bitter schmeckenden Flüssigkeiten, von denen die beiden letzteren rothes Lackmuspapier bläuen.*

1 g Chinioïdin muss sich in einer Mischung von *1 ccm* verdünnter Essigsäure und *9 ccm* Wasser in der Kälte klar *oder nahezu klar* lösen. 1 g Chinioïdin sei in *10 ccm* kalten, verdünnten Weingeistes klar löslich. Beim Verbrennen darf es *nicht mehr als 0,7 Procent* Asche hinterlassen.

Die im Obigen vorgeschlagenen Aenderungen greifen nicht tief ein, da sie mehr redactioneller Natur sind. Zunächst wurde im ersten Abschnitte der Beisatz: „von bitterem Geschmacke“ als Attribut des festen Chinioïdins gestrichen und als Merkmal der Lösungen aufgeführt, da er bekanntlich nur bei den letzteren auftritt. Auch erschien die alkalische Reaction der weingeistigen Lösung gewiss erwähnenswerth.

Bei der Prüfung des Chinioïdins wurden die Flüssigkeitsmengen in ccm ausgedrückt, da dies dem praktischen Verfahren besser entspricht. Der Ausdruck: „bis auf einen geringen Rückstand“ sei das Chinioïdin in stark verdünnter Essigsäure klar löslich, wurde dahin umgeändert: das Chinioïdin gebe mit der genannten Flüssigkeit „eine klare oder nahezu klare Lösung“. Hierbei ist zunächst der Möglichkeit Rechnung getragen, dass sich das Chinioïdin in der verdünnten Säure ohne Rückstand klar löse, wie dies die vorzügliche Waare von Zimmer thut; sodann ist die Stärke des concedirten „geringen Rückstandes“ wohl hinreichend eingeschränkt, ohne eine Normirung desselben in Zahlen und dadurch eine aufenthältliche Bestimmung nöthig zu machen.

Die Festsetzung des Aschenbetrages, der nach Ph. Germ. II nicht über 0,5 bis 0,7 Procent hinausgehen soll, birgt den logischen Fehler, zwei Maximalzahlen aufzustellen. Bei der zu treffenden Wahl entschied sich die Mehrzahl der Comm.-Mitglieder für die obere Grenzzahl: 0,7 Procent, und zwar aus praktischen Gründen, obgleich gutes Chinioïdin nur knapp 0,5 Procent Asche giebt.

Chloralum hydratum.

Chloralhydrat.

Trockne, farblose, luftbeständige, durchsichtige, bei 58° schmelzende Krystalle von stechendem Geruche, schwach bitterem, ätzendem Geschmacke, leicht in Wasser, Weingeist und Aether, weniger in fetten Oelen und Schwefelkohlenstoff löslich, unlöslich in kaltem Chloroform. Beim Erwärmen mit Natronlauge geben sie eine trübe, unter Abscheidung von Chloroform sich klärende Lösung.

Die Lösung von 1 g Chloralhydrat in *10 ccm* Weingeist darf blaues Lackmuspapier *erst beim Abtrocknen schwach* röthen und, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, durch Silbernitrat *nicht sofort verändert* werden. Erhitzt sei das Chloralhydrat flüchtig, ohne brennbare Dämpfe zu entwickeln.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 3,0.

Maximale Tagesgabe 6,0.

In Bezug auf die sauere Reaction des Präparates fordert Ph. Germ. II, dass die weingeistige Lösung das blaue Lackmuspapier kaum röthen darf. Es ist hier unentschieden gelassen, ob die Beurtheilung sofort zu geschehen habe oder sich auch noch auf das abtrocknende Papier erstrecken soll. Bekanntlich äussert eine alkoholische Lösung schwache saure Reaction auf Lackmuspapier nur dann, wenn man letzteres zuvor mit Wasser anfeuchtet, anderenfalls tritt die Röthung erst beim Abtrocknen des Papiers ein. 10 ccm Weingeist röthen trocknes Lackmuspapier erst dann sofort, wenn sie 0,002 g HCl enthalten; bei 0,001 g HCl stellt sich erst beim Trocknen schwache Röthung des Papiers ein. Hiernach hat die vorgeschlagene Textänderung eine genau bestimmbare Grenze aufgestellt. Erst bei einem Gehalte von 0,2 Proc. Chlorwasserstoff erfolgt sofortige Röthung des eingetauchten trocknen Lackmuspapiers; bei 0,1 Procent tritt sie erst beim Abtrocknen und nur schwach ein. Ein anderer Prüfungsmodus, welcher die Säure in dieser Menge genau präcisirt, war dahin lautend vorgeschlagen worden: 1 g Chloralhydrat in 10 ccm Wasser zu lösen, dazu 3 Tropfen (0,15 ccm) Normalkalilösung und einige (mindestens 3) Tropfen Phenolphtaleïn zuzugeben, wodurch die Flüssigkeit sich rosaroth färben müsse. Beide Proben leisten dasselbe.

Bei der Prüfung mittelst Silbernitrat gestattet die Pharmacopöe eine schwache Opalescenz. Angesichts der reinen Handelswaare kann die Forderung völliger Indifferenz ohne Bedenken gestellt werden. Wegen etwa eintretender Veränderungen des Silbersalzes in Folge von Lichteinwirkung, bei Gegenwart des aldehydartigen Chlorals, wurde die Bestimmung auf den sofortigen Eintritt einer Reaction beschränkt. Bei der grossen Schärfe der Wirkung des Silbernitrats auf Chloride gestaltet sich immerhin der Nachweis der Salzsäure zu einem sehr exacten.

Chloroformium.

Chloroform.

Klare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche, süsslichem Geschmacke, sehr wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und fetten Oelen löslich, bei 60° bis *62°* siedend. Spec. Gewicht 1,485 bis 1,489.

Mit *dem doppelten Volumen* Chloroform geschütteltes Wasser darf blaues Lackmuspapier nicht röthen, noch eine Trübung hervorrufen, wenn es vorsichtig über eine mit gleichviel Wasser verdünnte Zehntelnormal-Silberlösung geschichtet wird. *Wird das Chloroform mit Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so darf weder eine Bläuung derselben, noch eine Färbung des Chloroforms eintreten.*

Von dem erstickenden Geruch nach Phosgen sei es frei.

20 g Chloroform sollen beim öfteren Schütteln mit 15 g Schwefelsäure in einem 3 cm weiten Glase mit Glasstöpsel, welches vorher mit Schwefelsäure gespült ist, innerhalb einer Stunde die letztere nicht färben.

Vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Der Siedepunkt des officinellen, etwas weingeisthaltigen Chloroforms ist im Obigen auf 60—62° angegeben worden (nach Ph. Germ. II: 60—61°), da derselbe anfangs wohl bei 60—61° liegt, aber später auf 62°, den Siedepunkt des reinen Chloroforms, steigt.

Die Prüfung des Chloroforms auf einen Gehalt an Salzsäure und freiem Chlor kann angesichts der Verwendung desselben zur Anästhetisirung nicht empfindlich genug gestaltet werden. Aus diesem Grunde schreibt die Ph. Germ. II die Schichtung des mit dem Arzneimittel geschüttelten Wassers auf die verdünnte Silbernitratlösung vor, obschon sie von der bekanntlich ungemein scharfen Schichtungsmethode im Ganzen sehr wenig Gebrauch macht. Aus demselben Grunde schlägt die Pharm.-Commission vor, das Wasser mit dem doppelten Volumen Chloroform zu schütteln, wodurch sich bei dem hohen specifischen Gewichte des Chloroforms die Empfindlich-

keit aufs Dreifache erhöht. Hier sei zugleich erwähnt, dass im Falle eines Arsengehaltes, wie er im Chloroform neuester Zeit einigemale constatirt wurde, herrührend vom Schütteln mit arsenhaltiger Schwefelsäure, diese Verunreinigung sehr scharf durch das Silbernitrat nachgewiesen wird, indem sich eine röthlichbraune resp. gelbe Zwischenzone bildet, die selbst bei 0,01 Proc. Arsensäure in kurzer Frist eintritt.

Auf freies Chlor lässt Ph. Germ. II in der Weise prüfen, dass das Chloroform tropfenweise durch eine mindestens 3 cm hohe Schicht Kaliumjodidlösung fallen soll, wobei es nicht gefärbt werden darf. Wenn schon ein blosses Durchfallen der Tropfen als ungenügend und ein kräftiges Durchschütteln des Chloroforms mit der Jodkaliumlösung als nöthig erscheinen mochte, so wurde doch schon frühzeitig erkannt, dass man nach dieser Methode kleine Mengen freies Chlor überhaupt nicht entdecken konnte. Neuere Untersuchungen haben hierzu den Grund aufgedeckt und in dem Umstande gefunden, dass eine einigermaassen starke Jodkaliumlösung kleine Quantitäten Jod an das Chloroform nicht abgiebt, sondern festhält. Eine alkalische Reaction des Jodkaliums ist hieran nicht betheiligt, denn ganz neutrales Kaliumjodid verhält sich so, wie beschrieben ist. Verwendet man dagegen eine ganz kleine Menge sehr verdünnter Jodkaliumlösung (1 = 100), so werden dadurch die geringsten Quantitäten freies Chlor durch eine entsprechende Röthung des Chloroforms angezeigt. So wurde mit einem Chloroform, welchem 1 Tropfen ziemlich abgestandenes Chlorwasser auf 10 ccm zugefügt worden, mittelst einer 5procentigen Kaliumjodidlösung (1 = 20), wie sie Ph. Germ. II anwenden lässt, gar keine Reaction erhalten, fügte man aber 1 Tropfen einer 1procentigen Jodkaliumlösung (1 = 100) zu, so nahm das Chloroform rosarothe Färbung an. Wurde dann 1 ccm jener stärkeren Jodkaliumlösung hinzugefügt und geschüttelt, so verschwand diese Färbung des Chloroforms und die Salzlösung nahm das Jod mit gelblicher Farbe auf. Es liess sich in dieser Weise der Sachverhalt sehr evident nachweisen. Wenn man nun auch im Stande ist, durch Anwendung eines Tropfens sehr verdünnter Jodkaliumlösung (1 = 100) auf mehrere ccm Chloroform selbst die geringsten Mengen freies Chlor nachzuweisen, so eignet sich hierzu die Jodzinkstärkelösung noch bei weitem besser, da statt der oft schwachen röthlichen Färbung eine selbst bei minimalen Chlormengen starke Bläuung der Jodzinkstärkelösung erfolgt. Bei stärkerer Verunreinigung durch freies Chlor tritt dann neben der Bläuung der Stärkelösung auch noch eine Röthung des Chloroforms auf. Hierdurch erlangt die Untersuchung des Chloroforms auf freies Chlor die grösstmöglichste wünschenswerthe Schärfe.

Eine Vermehrung der Beobachtungszeit beim Schütteln des Chloroforms mit Schwefelsäure erschien zwecklos, da die erste Viertelstunde schon in der Regel entscheidet.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass die Indentitätsreaction mittelst Anilinsulfat weggelassen wurde, nicht allein als zwecklos, da die physikalischen Eigenschaften, zumal das specifische Gewicht, das Präparat ausreichend charakterisiren, sondern auch wegen der höchst unangenehmen Erscheinungen, die bei dieser Reaction auftreten.

Chrysarobinum.

Chrysarobin.

Gelbes, leichtes, krystallinisches Pulver, erhalten durch Reinigung des in Höhlungen der Stämme von Andira Araroba ausgeschiedenen Secretes. Mit 2000 Theilen Wasser gekocht giebt das Chrysarobin, ohne sich völlig zu lösen, ein schwach braunröthlich gefärbtes, geschmackloses Filtrat, welches Lackmuspapier nicht verändert und durch Eisenchloridlösung nicht gefärbt wird. Mit Ammoniak geschüttelt, nimmt das Chrysarobin im Laufe eines Tages schön carminrothe Farbe an. Streut man 0,001 g Chrysarobin auf einen Tropfen rauchender Salpetersäure und breitet die rothe Lösung in dünner Schicht aus, so wird diese beim Betupfen mit Ammoniak violett.

Auf Schwefelsäure gestreut, gebe das Chrysarobin eine röthlich gelbe Lösung. In 150 Theilen heissen Weingeistes muss es sich bis auf einen sehr geringen Rückstand auflösen. Im offenen Schälchen erhitzt, schmilzt dasselbe, stösst gelbe Dämpfe aus, verkohlt etwas und muss zuletzt ohne Rückstand verbrennen.

Wenn Chrysophansäure zum äusserlichen Gebrauche verordnet wird, so ist Chrysarobin zu geben.

Extractum Scillae.

Meerzwiebelextract.

Fünf Theile Meerzwiebeln 5

werden mit

Zwanzig Theilen verdünnten Weingeistes 20

6 Tage macerirt.

Die nach dem Abpressen erhaltene Flüssigkeit wird mehrere Tage bei Seite gestellt, dann filtrirt und zu einem dicken Extracte eingedampft.

Es sei gelblichbraun, in Wasser fast klar löslich.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,2.

Maximale Tagesgabe 1,0.

Extractum Secalis cornuti.

Mutterkornextract.

Zehn Theile Mutterkorn 10

werden mit

Zwanzig Theilen Wasser 20

6 Stunden macerirt und der nach dem Abpressen bleibende Rückstand nochmals in gleicher Weise behandelt. Die so erhaltenen Flüssigkeiten werden gemischt, colirt und bis auf 5 Theile eingedampft. Dieser concentrirte Auszug, mit

Fünf Theilen verdünnten Weingeistes 5

gemischt, wird unter öfterem Umschütteln 3 Tage bei Seite gestellt, filtrirt und zu einem dicken Extracte eingedampft.

Letzteres wird mit dem gleichen Gewichte Weingeist *durchknetet* und die nach kurzem Stehen über dem Extracte befindliche Flüssigkeit abgegossen. Der Rückstand wird nochmals in gleicher Weise mit Weingeist behandelt und zu einem dicken Extracte eingedampft.

Es sei rothbraun, in Wasser klar löslich.

Ph. Germ. II bezeichnet die Behandlung des zur Extractconsistenz eingedampften, gereinigten Mutterkornauszugs mit Weingeist als ein „Anrühren“. Das Durchkneten eines steifen Extractes mit Weingeist ist jedoch unmöglich ein Anrühren; es lässt sich auch nicht, wie von einer Seite vorgeschlagen worden, auf eine bestimmte Zeit beschränken, da hierbei die vorliegenden Quantitäten bestimmend sind und 100 g Extract in kürzerer Zeit sich mit Weingeist durchkneten lassen, als 1 kg. Uebrigens kann auch die vorgeschriebene Wiederholung der Operation nur auf eine möglichst vollständige Entfernung der in starkem Weingeist löslichen Substanzen (Alkaloïde) abzielen.

Es wurde in Vorschlag gebracht, eine Maximaldosis für das Mutterkornextract anzugeben. Zur Zeit der Bearbeitung der Ph. Germ. II waren die hierzu erforderlichen Erfahrungen noch nicht gemacht und musste darum damals von der Normirung einer Maximaldosis abgesehen werden. Dass aber dem Mutterkornextract von Rechtswegen eine Maximaldosis zukommt, ist bei der Giftigkeit des Präparates in Dosen von 5 g zweifellos. Von Ph. Helv. wird die maximale Einzelgabe zu 0,2 g, die maximale Tagesgabe zu 0,8 g normirt; für die subcutane Anwendung erstere zu 0,1 g, letztere zu 0,5 herabgesetzt. Ph. Russ. giebt als höchste Einzeldosis 0,3, als höchste Tagesdosis 1,0 an. Nach der Ansicht hervorragender Pharmacologen sind diese Angaben zu niedrig gegriffen. Th. Husemann erklärt die für den inneren Gebrauch von Hager (vgl. dessen Commentar zur Ph. Germ. II, pag. 706) angegebene maximale Einzelgabe von 0,6 g für nicht zu hoch, sie lasse sich vielmehr ohne jede Gefahr auf 1,0 g erhöhen; nur für subcutane Injectionen sei 0,5 g als höchste Dosis festzuhalten. Derselbe Gelehrte stimmt der von Hager auf 3 g gesetzten maximalen Tagesgabe zu.

Extractum Strychni.

Strychnossamenextract.

Zehn Theile Strychnossamen 10

werden bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur mit

Zwanzig Theilen verdünnten Weingeistes 20

24 Stunden unter öfterem Umrühren ausgezogen. Der nach dem Abpressen bleibende Rückstand wird nochmals mit

Fünfzehn Theilen verdünnten Weingeistes . . . 15

in derselben Weise behandelt.

Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt, mehrere Tage bei Seite gestellt und zu einem trockenen Extracte eingedampft.

Es sei braun, in Wasser trübe löslich.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,05.

Maximale Tagesgabe 0,15.

Extractum Taraxaci.

Löwenzahnextract.

Ein Theil des im Frühjahr gesammelten und getrockneten *Löwenzahns* 1

wird mit

Fünf Theilen Wasser 5

48 Stunden macerirt und der nach dem Abpressen bleibende Rückstand nochmals mit

Fünf Theilen Wasser 5

12 Stunden ausgezogen.

Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt, aufgekocht, decanthirt und bis auf 2 Theile im Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser *verdünnt* und die filtrirte Flüssigkeit zu einem dicken Extracte eingedampft.

Es sei braun, in Wasser klar löslich.

Die hier vorgenommenen Wortveränderungen erklären sich von selbst. Vgl. die Bemerkungen zu Extractum Gentianae.

Extractum Trifolii fibrini.

Bitterkleeextract.

Ein Theil Bitterklee 1

wird mit

Fünf Theilen siedenden Wassers 5

übergossen, 6 Stunden digerirt und der nach dem Abpressen der Flüssigkeit bleibende Rückstand nochmals *mit*

Fünf Theilen siedenden Wassers 5

3 Stunden *digerirt.*

Die abgepressten Flüssigkeiten werden gemischt, decanthirt und zu einem dicken Extracte eingedampft.

Es sei schwarzbraun, in Wasser klar löslich.

Obige Textveränderung birgt nur eine präcisere Fassung des Wortlautes der Ph. Germ. II in sich.

Hydrargyrum cyanatum.

Quecksilbercyanid.

Farblose, durchscheinende, säulenförmige Krystalle, welche sich in 12,8 Theilen kalten, in 3 Theilen siedenden Wassers und in 14,5 Theilen Weingeist lösen, in Aether aber schwerlöslich sind. Mit gleichviel Jod in einer Glasröhre schwach erhitzt, giebt das Quecksilbercyanid ein zuerst gelbes, später roth werdendes und darüber ein weisses, aus nadelförmigen Krystallen bestehendes Sublimat.

Die wässerige, neutrale Lösung (1 = 20) darf, schwach mit Salpetersäure angesäuert und mit einigen Tropen Silbernitratlösung versetzt, keinen Niederschlag geben. Auf Platinblech vorsichtig erhitzt, sei es ohne Rückstand flüchtig.

Sehr vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,03.

Maximale Tagesgabe 0,1.

Hydrargyrum jodatum.

Quecksilberjodür.

Acht Theile Quecksilber 8

Fünf Theile Jod . . . . 5.

Das Jod wird allmählig unter Besprengung mit Weingeist mit dem Quecksilber zusammengerieben, bis *auch unter mehrfacher Vergrösserung* keine Quecksilberkügelchen mehr bemerkbar sind, und das Pulver eine gleichmässige, grünlichgelbe Farbe zeigt. Alsdann wird dasselbe mit Weingeist ausgewaschen und bei Lichtabschluss *in gelinder Wärme* getrocket.

Grünlichgelbes, amorphes Pulver, spec. Gewicht 7,6; sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist und Aether. Mit Schwefelsäure und Braunstein erwärmt, entwickelt es reichlich Joddämpfe.

Es sei in der Wärme flüchtig und gebe, mit 20 Theilen Weingeist geschüttelt, ein Filtrat, welches durch Schwefelwasserstoffwasser kaum verändert wird.

Sehr vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.
Maximale Einzelgabe 0,05.
Maximale Tagesgabe 0,2.

Die bei diesem Präparate vorgeschlagenen Aenderungen des Textes sind theils negativer, theils positiver Natur. Weggelassen wurde die nähere Bestimmung: gereinigtes Quecksilber, zunächst weil sich in der Pharmacopöe unter diesem Titel kein Artikel befindet, andrerseits die von der Commission in Vorschlag gebrachte Fassung des Artikels Hydrargyrum nur ein gereinigtes Quecksilber zulässt.

Sodann fielen die Worte: „mit einigen Tropfen“ bei Anführung des Besprengens mit Weingeist fort, da ein reichliches Besprengen mit Weingeist der Arbeit eher förderlich als hinderlich ist, auch von „Tropfen“ nicht gesprochen werden kann, wenn zuvor von „Theilen“ die Rede ist.

Das Verreiben des Quecksilbers ist so lange fortzusetzen, bis auch unter der Loupe keine Metallkügelchen sich mehr wahrnehmen lassen. Dasselbe muss vollständig an das Jod gebunden werden.

In Betreff des Trocknens ist die Vorschrift mit derjenigen des Quecksilberjodids in Uebereinstimmung zu bringen, da die bei letzterem Präparate entwickelten Gründe für das Trocknen in gelinder Wärme auch hier gelten.

Hydrargyrum oxydatum.

Quecksilberoxyd.

Rothes krystallinisches Pulver von 11,0 spec. Gewicht; fein zerrieben matt gelblichroth. In Wasser ist es unlöslich, leichtlöslich in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, beim Erhitzen im Probirrohre unter Abscheidung von Quecksilber flüchtig. Mit Oxalsäurelösung (1 = 12) geschüttelt, giebt es kein weisses Salz.

Die mit Hülfe von Salpetersäure dargestellte wässerige Lösung (1 = 100) sei klar und werde durch Silbernitrat nur opalisirend getrübt. *Wird das Quecksilberoxyd in einem Glasrohre erhitzt, so dürfen die Dämpfe angefeuchtetes Lackmuspapier nicht röthen.*

Sehr vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.
Maximale Einzelgabe 0,03.
Maximale Tagesgabe 0,1.

Bereits 1883 machte Mylius darauf aufmerksam, dass die von der Ph. Germ. II bei vorliegendem Präparate vorgeschriebene Prüfungsweise auf einen Rückhalt an Salpetersäure wenig empfindlich und durch Erhitzen des trockenen Quecksilberoxyds in einem Glasrohre zu ersetzen sei, wobei die geringsten Mengen Salpetersäure einen angefeuchteten, in den oberen Theil des Rohrs eingeklemmten Streifen blaues Lackmuspapier röthen. Letztere Probe weist nach angestellten Versuchen noch $^1/_4$ Procent Salpetersäure im Quecksilberoxyd mit grosser Sicherheit nach, während erst bei $^1/_2$ Procent

der von der Pharmacopöe beschrittene Weg eine deutliche Reaction giebt. Der Grund hierfür ist wohl weniger darin zu finden, dass die Salpetersäure in das sich ausscheidende Sulfat übergehe, als in der leicht wahrnehmbaren Thatsache, dass die Salpetersäure, durch die Schwefelsäure ausgeschieden, bei der stattfindenden sehr bedeutenden Erhitzung sich zum Theil verflüchtigt und, wenn sie nur in Spuren zugegen ist, alsdann gar nicht mehr zur Wirkung auf das Ferrosulfat gelangen kann. Auch der Umstand, dass in Folge der reducirenden Kraft des Ferrosulfats in der Grenzchicht der Flüssigkeiten eine graue Färbung (durch Quecksilberausscheidung) auftritt, welche leicht eine Unsicherheit in der Beurtheilung hervorruft, spricht zu Gunsten der vorgeschlagenen Methode.

Hydrargyrum oxydatum via humida paratum.

Gelbes Quecksilberoxyd.

Zwei Theile Quecksilberchlorid 2

werden in

Zwanzig Theilen warmen Wassers 20

gelöst und in eine kalte Mischung von

Sechs Theilen Natronlauge 6

mit

Zehn Theilen Wasser 10

unter Umrühren langsam eingegossen; die Wärme der Mischung übersteige nicht 30°.

Der Niederschlag wird gesammelt, mit warmen Wasser ausgewaschen und bei 30° getrocknet.

Gelbes, amorphes Pulver von 11,0 spec. Gewicht, in Wasser unlöslich, leichtlöslich in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, beim Erhitzen im Probirrohre unter Abscheidung von Quecksilber flüchtig. Mit Oxalsäurelösung (1 = 12) geschüttelt, liefert es *allmählig* weisses Oxalat.

Die mit Hülfe von Salpetersäure dargestellte wässerige Lösung (1 = 100) sei klar und werde durch Silbernitrat nur opalisirend getrübt.

Sehr vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,03.

Maximale Tagesgabe 0,1.

Der Zusatz „allmählig“ bei der Reaction der Oxalsäure auf das Präparat bezweckt die Abwehr der ungerechtfertigten Forderung, die Bildung des weissen Oxalates müsse sich sofort vollziehen. Auch wurde dieser ganze Passus in den oberen Abschnitt gebracht, da er nicht zur Reinheitsprüfung gehört, sondern zu den Erkennungszeichen.

Hydrargyrum praecipitatum album.

Weisser Quecksilberpräcipitat.

Zwei Theile Quecksilberchlorid 2
werden in
Vierzig Theilen warmen Wassers 40
gelöst und nach dem Erkalten unter Umrühren langsam
Drei Theile Ammoniak 3
oder so viel zugegossen, dass dasselbe wenig vorwalte. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und nach dem Ablaufen des Flüssigen mit
Achtzehn Theilen Wassers 18
ausgewaschen und, vor Licht geschützt, bei 30° getrocknet.

Weisse Masse oder amorphes Pulver, *fast* unlöslich in Wasser, leichtlöslich in erwärmter Salpetersäure. Wird es mit Natronlauge erwärmt, so scheidet sich, unter Entwickelung von Ammoniak, gelbes Quecksilberoxyd ab.

Beim Erhitzen im Probirrohre *sei* der weisse Präcipitat, ohne zu schmelzen, unter Zersetzung *ohne Rückstand* flüchtig. Mit gleichviel Wasser verdünnte Salpetersäure löse ihn beim Erwärmen auf.

Sehr vorsichtig und vor Licht geschützt aufzubewahren.

Ph. Germ. II bestimmte bei der Prüfung vorliegenden Präparates, dass dasselbe weder an Wasser, noch an Weingeist etwas abgeben dürfe. Diese Forderung wurde, als unhaltbar, gestrichen. Zunächst ist der weisse Präcipitat sowohl in Wasser, wie auch in Weingeist nicht völlig unlöslich, sondern giebt geringe Spuren an diese Flüssigkeiten ab, weshalb im obigen Texte das Wörtchen „fast" eingeschoben wurde. Andrerseits enthält das Präparat, zufolge des beschränkten Auswaschens, geringe Mengen Chlorammonium, welche beim Schütteln mit Wasser in dasselbe übergehen und nach dem Verdampfen einen geringfügigen, in der Glühhitze völlig flüchtigen Rückstand bilden.

Hauptwerth ist darauf zu legen, dass der weisse Präcipitat beim Erhitzen ohne Rückstand sich verflüchtige, weshalb diese Forderung im obigen Texte ausdrücklich hervorgehoben wurde.

Natrium aceticum.

Natriumacetat.

Farblose, durchsichtige, in warmer Luft verwitternde Krystalle, mit *1 Theile* Wasser eine *Lackmus bläuende* Lösung gebend, auch in 23 Theilen kaltem und *1 Theile* siedenden Weingeistes löslich. Beim Erhitzen schmelzen sie unter Verlust des Krystallwassers,

werden dann wieder fest, schmelzen bei verstärkter Hitze nochmals und werden beim Glühen unter Entwickelung von Acetongeruch mit Hinterlassung eines die Flamme gelb färbenden Rückstandes zersetzt. *Die wässerige Salzlösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelroth gefärbt.*

Die wässerige Lösung (1 = 20) werde weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitrat, noch durch Ammoniumoxalat, noch nach Zusatz *einer gleichen Menge Wassers* durch Silbernitrat verändert.

Bei vorliegendem Salze werden zunächst die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser und siedendem Weingeist richtig gestellt. Von beiden genügt eine dem Salze gleiche Menge zur Erzielung von Lösung, zumal wenn das Natriumacetat im zerriebenen Zustande angewendet wird. Die Angabe der Ph. Germ. II, dass die wässerige Salzlösung alkalisch reagire, wurde dahin beschränkt, dass sie rothes Lackmuspapier bläuet. Dagegen röthet sie sich durch 1 Tropfen Phenolphtaleïnlösung kaum, welcher Umstand bekanntlich das Phenolphtaleïn bei der Titrirung der Essigsäure durch Normalkali zu einem empfindlicheren Indicator macht, als die Lackmustinctur.

Zu den Identitätsreactionen wurde die Röthung der Salzlösung durch Eisenchlorid hinzugefügt, zumal auch bei Kalium aceticum diese Reaction erwähnt ist.

Die Prüfung der wässerigen Salzlösung mittelst Schwefelammonium wurde, als durchaus zwecklos, gestrichen. Schwefelwasserstoffwasser zeigt nämlich in der nicht angesäuerten Lösung des Natriumacetats sowohl Eisen- wie Zinksalze, selbst in sehr geringen Mengen, erstere durch schwarze, letztere durch weisse Trübung an.

Bei der Prüfung des Präparates mittelst Silbernitrat hat die Commission eine Verdünnung der Salzlösung mit dem gleichen Quantum Wassers empfohlen und den Zusatz der Salpetersäure weggelassen. Hierdurch zeigen sich neben dem Chlor auch noch andere Verunreinigungen an, z. B. Phosphorsäure, arsenige Säure und Arsensäure, die ersteren durch einen gelben, die letztgenannte durch rothbraune Trübung. Auch Ameisensäure giebt sich durch Silberreduction zu erkennen, die in der Kälte nach einiger Zeit, beim Erhitzen sofort beginnt. Der Wasserzusatz ist nöthig, um die Ausscheidung von Silberacetat zu verhüten; wenngleich dieselbe bei Zusatz einiger Tropfen Silberlösung zu der unverdünnten neutralen Salzlösung nicht zu befürchten ist, erfolgt sie aber leicht bei grösserem Zusatze des Reagenzes. Auch verliert die Chlorreaction durch die Verdünnung etwas von ihrer übergrossen Schärfe.

Natrium benzoïcum.

Natriumbenzoat.

Weisses, wasserfreies, amorphes Pulver, in 1,5 Theilen Wasser, weniger in Weingeist löslich, erhitzt schmelzend und einen mit

Säuren aufbrausenden, kohligen Rückstand hinterlassend, welcher die Flamme gelb färbt. Die wässerige, *neutrale* oder schwach sauer reagirende Lösung (1 = 10) giebt auf Zusatz von Salzsäure einen Brei von weissen, in Aether löslichen Krystallen; *Eisenchlorid ruft in ihr einen voluminösen, gelblichen Niederschlag hervor.*

Die wässerige Lösung (1 = 20) werde *weder durch Schwefelwasserstoffwasser,* noch durch Baryumnitrat *verändert. Mit dem gleichen Volumen Weingeist und der hinreichenden Menge Salpetersäure versetzt, darf sie durch Silbernitrat nur opalisirend getrübt werden.*

Die bei diesem Präparate vorgeschlagenen Zusätze und Veränderungen dienen theils zur Richtigstellung, theils und zwar vorzugsweise zur Vervollständigung des Artikels.

Zunächst wurde der Reaction der wässerigen Salzlösung der Ausdruck „neutral“ beigefügt, um nicht den Schein aufkommen zu lassen, als müsse dieselbe sauer reagiren. Dies ist ihr gestattet, aber soll doch nicht aufgezwungen sein. — Sodann wurde die Fällung der Lösung durch Eisenchlorid den Identitätsreactionen hinzugefügt, um das Natriumbenzoat von dem Salicylate zu unterscheiden. Zwar geben die bernsteinsauren Salze mit Eisenchlorid einen ähnlichen Niederschlag, aber scheiden aus der hinreichend verdünnten wässerigen Lösung beim Zusatze von Salzsäure keinen Krystallbrei aus.

Die Prüfung des Salzes wurde durch diejenige mittelst Schwefelwasserstoffwasser auf Schwermetalle vermehrt. Es ist schon ein Bleigehalt im Präparate aufgefunden worden; ausserdem erscheint eine generelle Prüfung der Alkalisalze auf einen Gehalt an Schwermetallen nöthig. — Die Reaction auf einen Chlorgehalt, welche nach dem Wortlaute der Ph. Germ. II auszuführen ist in der mit Salpetersäure versetzten Salzsösung, nachdem die sich dadurch ausscheidenden Krystalle vermittelst Weingeist zur Lösung gebracht worden, wird nach dem Vorschlage der Pharm.-Commission in der zunächst mit dem gleichen Volumen Weingeist und darauf mit der zur Zersetzung des Salzes hinreichenden Menge Salpetersäure versetzten Salzlösung ausgeführt. In 40 Theilen einer halb aus Weingeist, halb aus Wasser bestehenden Flüssigkeit gelöst, scheidet das Natriumbenzoat keine Benzoësäure mehr auf Säurezusatz aus. Aber damit keine Ausscheidung von Silberbenzoat erfolge, ist soviel Salpetersäure zuzufügen, wie zur völligen Zersetzung des in Anwendung gezogenen Natriumbenzoats erforderlich ist. Fügt man beispielsweise 10 g der Salzlösung nur 1 bis 2 Tropfen Salpetersäure zu, so scheidet sich auf den Zusatz der Silberlösung alsbald weisses benzoësaures Silber in ansehnlichen Massen aus, die jedoch durch weitere Mengen von Salpetersäure wieder in Lösung geführt werden. Man hat also hierauf zu achten und, im Falle Silbernitrat eine weisse Trübung erzeugt, nochmals Salpetersäure zuzutröpfeln, um zu sehen, ob die Trübung verschwinde oder nicht. Darum könnte man der Prüfungsweise auch folgende Fassung geben: *„Der Niederschlag, welcher in der mit dem gleichen Volum Weingeist verdünnten*

Salzlösung durch Silbernitrat hervorgerufen wird, muss sich bei Zusatz von Salpetersäure entweder vollständig oder doch bis auf eine schwache Opalescenz wieder auflösen." Das Resultat ist dasselbe.

Es wurde auch die Frage aufgeworfen, ob es sich nicht empfehle, das Natriumbenzoat nur mittelst der aus Benzoëharz sublimirten Säure zu bereiten, da es gegenwärtig ausschliesslich aus der künstlich (aus Toluol) dargestellten Benzoësäure gewonnen wird. Obgleich die Entscheidung dieser Frage vor das Forum der Mediziner gehört, lässt sie sich bei Berücksichtigung des arzneilichen Gebrauches doch schon hinreichend vom Standpunkte des Apothekers beantworten. Während das aus Benzoëharz sublimirte Acidum benzoïcum vorzugsweise als Expectorans gebraucht wird und als solches Mittel nur durch das ätherische Brandöl wirkt, dessen Träger die Benzoësäure ist, benutzt man im Natrium benzoïcum vorzugsweise die Wirkung der Benzoësäure, die ihr als solche zukommt und vornehmlich eine desinfizirende ist. Auch nur als solches Mittel wurde das Präparat zur Zeit gegen Lungenphthisis empfohlen. Man reflectirt beim Natriumbenzoat durchaus nicht auf die excitirende Wirkung des Brandöls von Acidum benzoïcum.

Die ebenfalls angeregte Prüfung auf Harn-Benzoësäure ist ziemlich gegenstandslos angesichts des dreimal höheren Preises der Harn-Benzoësäure gegenüber der Toluol-Benzoësäure.

Natrium bicarbonicum.

Natriumbicarbonat.

Weisse, luftbeständige Krystallkrusten oder *ein weisses Pulver* von schwach alkalischem Geschmacke, in *12 Theilen* Wasser löslich, unlöslich in Weingeist, beim Erhitzen Kohlensäure abgebend und einen stark alkalischen, mit Säuren aufbrausenden Rückstand hinterlassend. Am Oehre des Platindrahtes färbt es die Flamme gelb.

Durch ein blaues Glas betrachtet, darf die durch das Salz gefärbte Flamme nicht dauernd roth erscheinen.

Im Glasrohre erhitzt, entwickele das Salz kein Ammoniak.

Die wässerige, mit Essigsäure übersättigte Lösung (1 = 50) darf durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert und durch Baryumnitrat erst nach 2 Minuten opalisirend getrübt werden; *mit Silbernitrat* darf sie erst nach 10 Minuten eine *weissliche* Opalescenz geben.

Die unter sanftem Umschwenken bewirkte Lösung von 1 g Natriumbicarbonat in 20 ccm Wasser darf bei Zusatz von 3 Tropfen Phenolphtaleïnlösung sofort nicht geröthet werden; eine etwa entstehende schwache Röthung muss durch 4 Tropfen (0,2 ccm) Normalsalzsäure verschwinden.

Vorstehender Artikel hat verschiedene Veränderungen erfahren, die zwar die Ansprüche an das Präparat nicht zu verschärfen, vielmehr die Prüfung auf Reinheit einfacher und sicherer zu machen bezwecken.

Zunächst wurde neben dem Salze in Krusten auch das in Pulverform aufgenommen, weil die Fabrikation ein solches liefert und zwar nicht als Pulver des krystallisirten Salzes, sondern direct als fast krystallinisches Pulver gewonnen. Dasselbe hat bisher nicht allein die nämliche Reinheit aufgewiesen, wie das in Krusten krystallisirte Natriumbicarbonat, sondern die Monocarbonatprobe häufig noch besser, als wie das letztere, ausgehalten, da dieses nicht selten monocarbonathaltige Mutterlauge umschliesst.

Die Löslichkeit des Bicarbonats wurde, den thatsächlichen Verhältnissen gemäss, etwas geändert. Nach Ph. Germ. II verlangt das Salz 13 Theile kaltes Wasser (15° C.) zur Lösung; in der That genügen 12 Theile Wasser, ja schon 11 Theile, wenn man der Lösung hinreichend Zeit lässt.

Die Prüfung der Natriumsalze auf Kalium geschieht nach Ph. Germ. II mittelst der Flammenfärbung, und zwar mit der Forderung, dass die durch das Salz gefärbte gelbe Flamme, durch ein blaues Glas betrachtet, nicht dauernd roth erscheinen darf. Diese Prüfungsweise ist eine ziemlich scharfe, indem schon Bruchtheile von 1 Procent des entsprechenden Kalisalzes genügen, um die rothe Kaliumflamme dauernd zu erkennen. Andrerseits lässt sich durch die Weinsäure selbst ein Gehalt von einigen Procenten Kalisalz nur schwierig nachweisen, vielmehr müsste hierzu die Reaction mit Platinchlorid herangezogen werden, welches Reagens von der zweiten Ausgabe der Reichspharmacopöe nicht mehr aufgenommen worden ist. So begnügte sich die Commission für jetzt damit, die Flammenreaction beizubehalten, wies ihr aber den Platz an bei dem Abschnitte, welcher der Prüfung des Präparates gewidmet ist.

Die Untersuchung des Natriumbicarbonats auf einen Ammoniakgehalt soll nach der neu vorgeschlagenen Fassung ohne Zusatz von Natronlauge, einfach durch Erhitzen des Salzes im trocknen Probircylinder vorgenommen werden. Diese Fassung der Probe ist nicht allein einfacher, sondern ertheilt auch dem Ammoniaknachweis grössere Empfindlichkeit. Bei 1 Proc. Ammoniumsalz lässt sich sowohl beim trocknen Erhitzen, wie beim Erwärmen mit Natronlauge das Ammoniak deutlich durch den Geruchsinn wahrnehmen; der Geruch haftet aber beim trocknen Erhitzen viel länger der Probe an, als wie bei Benutzung von Natronlauge, welche kleine Mengen Ammoniak festhält. Mittelst befeuchteten Curcumapapiers, welches im oberen Theile des Probirrohrs eingeklemmt sich befindet, lässt sich sogar $^1/_{50}$ Procent Ammoniak nachweisen.

Ph. Germ. II lässt zur Prüfung auf Chlor eine salpetersaure Lösung 1 = 20 anfertigen, von der sie verlangt, dass Silbernitrat dieselbe erst nach 10 Minuten opalisirend trüben dürfe; zur Prüfung auf Schwermetalle und Schwefelsäure lässt sie eine essigsaure Lösung 1 = 50 herstellen. Da es sich empfiehlt, bei der Prüfung der Arzneimittel alle unnöthigen Umständlichkeiten zu vermeiden, wurde die Prüfung auf Chlor in obiger Fassung des Artikels gleichfalls in

der essigsauren Lösung vorgenommen und hierbei ausser einer Vereinfachung der Prüfung auch noch ein anderer Vortheil errungen. Der Nachweis des Chlors mittelst Silbernitrat in der essigsauren Lösung verlangt entweder einen Zusatz von Salpetersäure, wie ihn Ph. Germ. II in solchen Fällen gewöhnlich verwendet, oder eine grössere Verdünnung mit Wasser, wie dies bei Natrium aceticum in Vorschlag gebracht wurde. Bei einem geringen Zusatze der Silberlösung scheidet sich aus der Lösung 1 = 20 kein essigsaures Silber aus, wohl aber bei grösserem Zusatze des Reagenzes. In der beim Bicarbonat vorgeschriebenen Lösung 1 = 50 entsteht nun auch bei grösserem Zusatze des Silbernitrats keine Ausscheidung von Silberacetat. Man kann also die Prüfung auf Chlor ohne Bedenken in der essigsauren Lösung 1 = 50 vornehmen. Andrerseits verliert diese Prüfung bei dieser grösseren Verdünnung etwas an ihrer übergrossen Schärfe, denn eine erst nach 10 Minuten eintretende Opalescenz bedeutet selbst in der Lösung 1 = 50 äusserst geringe Spuren von Chlor, nämlich weniger als 0,0005 g (0,05 Proc.) Chlornatrium. Nun erlaubt das Silbernitrat in der essigsauren Lösung auch eine sichere Prüfung auf arsenige Säure und Arsensäure, welche das genannte Reagens aus der essigsauren Lösung selbst bei Ueberschuss an Essigsäure zur Ausscheidung bringt. Ein Gehalt an 0,1 Proc. arsensaurem Natrium giebt sich durch Bildung einer röthlichen Trübung zu erkennen; arsenigsaures Natrium ruft eine gelbe Trübung hervor.

In neuerer Zeit wurde im sog. englischen Natriumbicarbonate unterschwefligsaures Natrium häufig und in nicht unbeträchtlichen Mengen vorgefunden. Auf diese Verunreinigung ist Silbernitrat bekanntlich ein feines Reagens, indem durch dasselbe schon bei geringen Quantitäten (0,5 Proc.) von Thiosulfat ein alsbald braun, endlich schwarz werdender Niederschlag entsteht. Zeigt also die die mit Silbernitrat versetzte essigsaure Lösung des Natriumbicarbonats nach 10 Minuten nur eine weissliche Opalescenz, so ist weder Natriumthiosulfat, noch Arseniat resp. Arsenit in merklichen Mengen zugegen. Man schätzt die Färbung der Opalescenz am sichersten, wenn man die Probe gegen weisses Papier hält.

Die von Ph. Germ. II in etwas veränderter Form aufgenommene Biltz'sche Monocarbonatprobe erfuhr von Thümmel im XII. Archivhefte 1885 eine eingehende, sehr interessante Erörterung, welche die mannichfachen Unregelmässigkeiten und Schwierigkeiten dieser Prüfungsweise hervorhebt. Das rothe Quecksilberoxychlorid (Monoxychlorid = $HgO, HgCl^2$), welches bei Abwesenheit von Monocarbonat durch das Uebermaass des Bicarbonats in Lösung gehalten wird, scheidet sich bei Gegenwart von Monocarbonat als Tetroxychlorid aus, und zwar ist die Quantität und Zeitdauer seiner Bildung abhängig von der Menge des vorhandenen Monocarbonats, — aber auch abhängig von derjenigen des Bicarbonats, sodass eine ungesättigte Bicarbonatlösung, wie sie nach dem Verfahren der Pharmacopöe leicht erhalten werden kann, eine vorzeitige Ausscheidung des Oxychlorids hervorrufen wird. Je gesättigter die Bicarbonatlösung ist, um so besser hält das Präparat die Biltz'sche Probe aus. Aber auch bei völlig gleichem Verfahren ist der Eintritt der Reaction nicht immer derselbe, sodass der Fall nicht selten ist, dass die nämliche Waare bei zwei in gleicher Weise und

zu gleicher Zeit angestellten Versuchen verschiedene Resultate giebt, auch wohl eine etwas monocarbonatreichere die Probe besser besteht als eine reinere. Dieser letztere Umstand macht den Ersatz der Biltz'schen Probe durch eine sicherere sehr wünschenswerth.

Das von Kremel zuerst angegebene Verfahren, das Bicarbonat auf Monocarbonat durch Phenolphtaleïnlösung zu prüfen, empfiehlt sich durch seine Einfachheit, und wurden daher mannichfache Versuche angestellt, um es auf die Schärfe, sowie auf die Sicherheit der Resultate zu untersuchen. Es kommt hier sehr darauf an, wie viel Phenolphthaleïnlösung der Bicarbonatlösung zugesetzt wird. 1 g völlig monocarbonatfreies Bicarbonat, in 20 g Wasser gelöst, färbt sich selbst durch 6 — 7 Tropfen Phenolphtaleïn nicht röthlich. Es tritt zwar weissliche Opalescenz ein, infolge der Ausscheidung des Phenolphtaleïns durch das Wasser; aber es findet nicht die geringste Rothfärbung statt. Enthält das Bicarbonat 1 Procent Monocarbonat, so röthet sich die Probe bei Zusatz von 2 — 3 Tropfen Phenolphtaleïn noch nicht, erst der fünfte Tropfen (0,1 ccm) ruft eine schwache Rosafarbe hervor; bei einem Gehalte an 2 Procent Monocarbonat tritt diese Rosafarbe erst bei Zusatz von 3 Tropfen (0,06 ccm) Phenolphtaleïnlösung auf und verschwindet wieder sofort durch 4 Tropfen (0,2 ccm) Normalsalzsäure. Bei 3 Procent Monocarbonat färben schon 2 Tropfen Phenolphtaleïn die Salzlösung schwach röthlich, 3 Tropfen rosaroth; alsdann erfolgt erst auf Zusatz von 6 — 8 Tropfen (0,3 — 0,4 ccm) Normalsalzsäure Entfärbung. Bei einem 3 Procent übersteigenden Gehalte an Monocarbonat findet durch 3 Tropfen Phenolphtaleïn eine um so intensivere Röthung statt und die Entfärbung erfolgt erst auf um so grösseren Säurezusatz, je mehr Monocarbonat im Präparate vorhanden ist. In solchem Falle röthet auch schon 1 Tropfen Phenolphtaleïn deutlich. Man könnte nun wohl durch die Anzahl der Tropfen Phenolphtaleïn, die zur schwachen Rothfärbung erforderlich sind, den Gehalt an Monocarbonat in etwa bestimmen, da durch 2 Tropfen ein Gehalt an 3 Procent, durch 3 Tropfen ein solcher an 2 Procent, durch 5 Tropfen ein solcher an 1 Procent Monocarbonat durch schwache Röthung angezeigt wird. Jedoch ist bei der Kleinheit und auch wohl Ungleichheit der Tropfen dieser weingeistigen Phenolphtaleïnlösung eine solche Unterscheidung misslich. Da nun völlig gesättigtes Bicarbonat durch dieselbe in keiner Weise geröthet wird, ist es sicherer, durch Rücktitrirung mittelst Normalsalzsäure den zu gestattenden Gehalt an Monocarbonat zu fixiren. Nach den bisherigen Anforderungen unserer Pharmakopöe liegt derselbe bei 2 Procent. Ein solches Präparat färbt sich bei obiger Prüfung durch 3 Tropfen (0,06 ccm) Phenolphtaleïn ganz schwach röthlich, wird aber durch 0,2 ccm Normalsalzsäure sofort entfärbt, weil durch die freiwerdende Kohlensäure völlige Sättigung des Salzes eintritt. Hierbei schadet auch Mehrzusatz von einigen Tropfen Phenolphtaleïn nicht. Enthält das Bicarbonat weniger als 2 Procent Monocarbonat, so erfolgt durch 3 Tropfen Phenolphtaleïn gar keine Färbung. Bei längerem Stehen tritt jedoch stets Röthung ein, zufolge des allmähligen Verlustes an Kohlensäure durch Abdunstung. Deshalb muss die Probe sofort beurtheilt werden. Auch ist ein Stehenlassen der Salzlösung vor dem Zusatze des Phenolphtaleïns zu vermeiden. Zumal gilt dies für die heissen Sommermonate, denn bei Tem-

peraturen von 25—30° erfolgt das Abdunsten von Kohlensäure in sehr merklichem Maasse.

Pulvis Ipecacuanhae opiatus.

Dover'sches Pulver.

Ein Theil Opium 1
Ein Theil Ipecacuanhawurzel 1
Acht Theile Milchzucker 8

werden in fein gepulvertem Zustande gemischt.

Hellbräunliches Pulver, vom Geruche und Geschmacke des Opiums.

Vorsichtig aufzubewahren.

Pulvis Liquiritae compositus.

Brustpulver.

Sechs Theile Zucker 6
Zwei Theile Sennesblätter 2
Zwei Theile *russisches* Süssholz 2
Ein Theil Fenchel 1
Ein Theil gereinigten Schwefels 1

werden in feingepulvertem Zustande gemischt.

Es sei trocken, von grünlich gelber Farbe.

Nach dem Wortlaute der Ph. Germ. II ist es unentschieden geblieben, welche Sorte Süssholz anzuwenden sei. Da nun bei spanischem Süssholze das Pulver eine unansehnlich grünlichgraue Farbe annimmt, wohingegen bei russischem Süssholze dieselbe schön grünlichgelb ist, empfiehlt es sich, eine bestimmte Sorte Süssholz festzuhalten, damit das Präparat allenthalben und jederzeit in gleicher Beschaffenheit ausfalle, und zwar das schönere russische Süssholz vorzuschreiben. Vgl. Pulvis gummosus.

Pulvis Magnesiae cum Rheo.

Kinderpulver.

Sechszig Theile Magnesiumcarbonat 60
Vierzig Theile Fenchelölzucker 40
Fünfzehn Theile Rhabarber 15

werden in feingepulvertem Zustande gemischt.

Trockenes, anfangs gelbliches, später röthlichweisses, nach Fenchelöl riechendes Pulver.

Pulvis Talci salicylatus.

Salicylstreupulver.

Drei Theile Salicylsäure	3
Zehn Theile Weizenstärke	10
Siebenundachtzig Theile Talk	87

werden zu einem feinen Pulver gemischt.

Weisses, trocknes Pulver.

Wennschon Aenderungen in der Nomenklatur der Arzneimittel viel Missliches an sich haben und möglichst zu vermeiden sind, darf man sich aber doch hierdurch nicht abhalten lassen, unrichtig, unlogisch oder auch nur unzweckmässig gewählte Bezeichnungen umzuändern. Ein solcher Fall möchte hier vorliegen. Das Salicylstreupulver besteht vorwiegend aus Talkpulver, da es nächst zehn Procent Stärkemehl nur noch 3 Procent Salicylsäure enthält. Ein so zusammengesetztes Pulver kann man doch nicht Pulvis salicylicus cum Talco nennen, wennschon die Salicylsäure das wirksame Agens des Präparates ist. Es ist doch immerhin „Talkpulver mit Salicylsäure". Man hätte dasselbe noch besser, weil einfacher, Talcum salicylatum nennen können. Bestimmendes Motiv für die oben gewählte Bezeichnung war, dass das Präparat seinen Platz bei den gemischten Pulvern behalten sollte.

Von einer Aromatisirung des Salicylstreupulvers wurde abgesehen.

Radix Althaeae.

Eibischwurzel.

Bis über 2 dm lange und 1,5 cm dicke Aeste der Wurzel von Althaea officinalis, befreit von dem gelblichgrauen Korke. An der weisslichen, längswulstigen Oberfläche bräunliche Narben und dünne, verfilzte Bastbündelchen. Mit dem 10fachen Gewichte Wasser giebt die Eibischwurzel einen nur gelblich gefärbten schleimigen Auszug von schwachem, eigenthümlichem, weder säuerlichem noch ammoniakalischem Geruche und fadem Geschmacke. Die Flüssigkeit wird durch Ammoniak schön gelb, durch Jodwasser nicht blau gefärbt; letzteres ist aber der Fall mit dem erkalteten Decocte der Wurzel. Eibischwurzel, welche aussen oder innen missfarbig oder stark verholzt ist, darf nicht zur Anwendung kommen.

Radix Angelicae.

Angelicawurzel.

Das kurze, Blattreste tragende, bis 5 cm dicke Rhizom der Archangelica officinalis, sammt den sehr zahlreichen, bis 3 dm

langen, am Ursprunge bis 1 cm dicken Aesten. Letztere sind längsfurchig, querhöckerig, von der gleichen braungrauen bis röthlichen Farbe wie das Rhizom. Die Aeste der in den Handel gelangenden Wurzel pflegen zu einem Zopfe vereinigt abwärts gebogen zu sein. Sie tragen bisweilen rothbraune Harzkörner an der Oberfläche und lösen sich oft in dünne Zasern auf. Die Wurzeln schneiden sich weich wachsartig und brechen glatt ab. Die Breite ihrer Rinde erreicht höchstens den Durchmesser des gelblichen Holzkernes; sie zeigt radiale Reihen ansehnlicher Balsambehälter.

Die Angelicawurzel riecht und schmeckt sehr aromatisch.

Radix Colombo.

Colombowurzel.

Querscheiben der gelben Wurzel von Jateorrhiza Calumba, annähernd kreisförmig, bis über 5 cm im Durchmesser und 2 cm Dicke erreichend, seltener Längsviertel. Die ungefähr 5 mm breite Rinde, von runzeligem braungrünlichem Korke bedeckt, wird durch die dunkle feinstrahlige Cambiumzone abgegrenzt. Die oft sehr grobfaserige Mitte der Scheiben pflegt auf beiden Seiten uneben eingesunken zu sein. Mit 5 Theilen Wasser giebt die Colombowurzel einen sehr bitteren, blassgelben Auszug. Unter dem Mikroskope zeigt die Wurzel ansehnliche Stärkekörner.

Radix Gentianae.

Enzianwurzel.

Gewöhnlich der Länge nach gespaltene Wurzeläste und Wurzelstöcke der Gentiana lutea, Gentiana pannonica, Gentiana purpurea und Gentiana punctata. Die Wurzel der zuerst genannten Pflanze ist bis über 6 dm lang und oben gegen 4 cm dick, bei den übrigen Arten schwächer. Alle sind braun, sehr stark längsrunzelig, oben mehr quergeringelt, mehrköpfig, wenig verzweigt, von glattem, nicht holzigem oder faserigem Bruche, innen braunröthlich oder hellbraun. Die Enzianwurzeln enthalten kein Stärkemehl; sie schmecken stark bitter.

Succus Juniperi inspissatus.

Wacholdermus.

Ein Theil frischer Wacholderbeeren 1

wird zerquetscht und mit

Vier Theilen heissen Wassers 4

übergossen, 12 Stunden unter wiederholtem Umrühren stehen gelassen und abgepresst. Die Colatur wird *zur Consistenz* eines dünnen Extractes eingedampft.

Es sei *trübe braun*, von süss gewürzhaftem, nicht brenzlichem Geschmacke, in gleichviel Wasser nicht klar löslich. Ein blanker Eisenstab, den man in diese, zuvor mit Salzsäure angesäuerte Mischung stellt, darf in einer halben Stunde nicht mit einer Kupferschicht überzogen werden.

Das nach Vorschrift bereitete Wacholdermus ist zufolge des Gehaltes an Harz und ätherischem Oele aus den Balsamschläuchen der Samen stets etwas emulsionsartig trübe und nicht von dunkelbrauner (nach Angabe der Ph. Germ. II) Farbe. Dies verdient hervorgehoben zu werden, um Fabrikate aus dem Handel zu verbannen, welche aus den Rückständen der auf Oel verarbeiteten Wacholderbeeren bereitet sind und gerade die dunkelbraune Farbe besitzen.

Succus Liquiritiae.

Lakriz.

Durch Auskochen und Pressen der Wurzel von Glycyrrhiza glabra erhaltenes Extract, in Form glänzend schwarzer Stangen oder Massen von sehr süssem Geschmacke. 100 Theile derselben müssen, bei 100° getrocknet, wenigstens 83 Theile zurücklassen. Erschöpft man die lufttrockene Waare wiederholt mit Wasser von höchstens 50° und trocknet den Rückstand im Wasserbade, so darf dieser nicht über 25 Procent betragen. Unter dem Mikroskope soll derselbe keine Stärkekörner erkennen lassen.

Succus Liquiritiae depuratus.

Gereinigter Lakriz.

Durch kalte Extraction des Succus Liquiritiae und Eindampfen der klaren Flüssigkeit bereitet.

Er sei ein braunes, in Wasser klar lösliches, dickes Extract.

Sulfur depuratum.

Gereinigter Schwefel.

Hundert Theile gesiebten, sublimirten Schwefels . 100

werden mit

Siebenzig Theilen Wasser 70

und

Zehn Theilen Ammoniak 10

angerührt, unter öfterem Durchmischen einen Tag stehen gelassen, dann vollständig ausgewaschen, getrocknet und durch ein Sieb gerieben.

Gelbes, trocknes Pulver, ohne Geruch und Geschmack. Es verbrennt beim Erhitzen bis auf einen geringen Rückstand und löst sich in Natronlauge beim Erwärmen auf.

Mit Wasser befeuchtet, darf der gereinigte Schwefel blaues Lackmuspapier nicht röthen. Mit der 20fachen Menge Ammoniak digerirt, muss er ein Filtrat geben, welches nach dem Ansäuern mit Salzsäure, auch nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, nicht gelb gefärbt wird.

Die Erwähnung, dass der gereinigte Schwefel bis auf einen geringen Rückstand verbrennt und sich in heisser Natronlauge auflöst, gehört zu dem die Eigenschaften des Präparates beschreibenden Abschnitte, wie ja auch der im Wortlaute der Ph. Germ. II gebrauchte Indicativ andeutet. Da der gereinigte Schwefel aus dem sublimirten Schwefel bereitet wird, bei dessen Reinigung die feuerbeständigen Verunreinigungen nicht entfernt werden, so kann man beim gereinigten Schwefel auch keinen geringeren Gehalt an fixen Stoffen verlangen, als wie beim sublimirten Schwefel gestattet ist, nämlich bis zu 1 Procent. Die Pharmakopöe stellt diese Forderung zwar nicht nochmals auf, sondern gebraucht dafür den unbestimmten Ausdruck: bis auf einen geringen Rückstand. Im Falle einer bestimmten Anforderung würde die bei Sulfur sublimatum gesetzte Maximalgrenze einzutreten haben. Dagegen beschränken sich die speciell an die Reinheit dieses Präparates gestellten Ansprüche vornehmlich auf dessen Neutralität und die Abwesenheit von Arsen.

Sulfur praecipitatum.

Schwefelmilch.

Feines, gelblichweisses, nicht krystallinisches Pulver, beim Erhitzen an der Luft ohne Rückstand verbrennend. Das mit Wasser befeuchtete Präparat darf blaues Lackmuspapier nicht röthen; mit 20 Theilen Ammoniak digerirt, muss dasselbe ein Filtrat geben, welches durch Ansäuern mit Salzsäure, auch nach Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, nicht gelb gefärbt wird.

Es wurde von einigen Seiten der Wunsch laut, die Prüfung der Schwefelmilch auf einen Gehalt von Eisen und Kalk nach Art der Ph. Germ. I mittelst Behandlung mit Salzsäure zu prüfen und dann die strenge Forderung, das Präparat müsse, an der Luft erhitzt, ohne Rückstand verbrennen, durch den Zusatz: „fast“ oder durch die Aenderung in: „bis auf einen unwägbaren Rückstand“, bei gleichzeitiger Angabe eines halben oder ganzen Gramm Substanz, zu ermässigen. Da nun bei diesem Präparate ein Glührückstand nur

durch unzureichendes Auswaschen oder Verunreinigung mit Eisensulfid u. a., oder aber durch betrügliche Beimengungen bedingt sein kann, liegt kein Grund vor, Abstand zu nehmen von der Forderung gänzlicher Flüchtigkeit der Schwefelmilch, um so weniger, als diese Prüfungsweise zugleich den Nachweis des Eisens und Kalks in sich birgt. Bei selbst geringem Eisengehalt hinterlässt das Präparat beim Verbrennen einen schwarzen Rückstand, der bei fortgesetztem Glühen rostfarbig wird — ein charakteristisches Kennzeichen für Eisengehalt, welches die Untersuchung auf nassem Wege völlig unnöthig macht. Bei einem Kalkgehalte hinterlässt die Schwefelmilch einen weissen Rückstand.

Sulfur sublimatum.

Schwefel.

Er darf beim Erhitzen höchst 1 Procent Rückstand hinterlassen.

Summitates Sabinae.

Sabinakraut.

Die Zweigspitzen von Juniperus Sabina, sowohl der wildwachsenden als der cultivirten Pflanze, schuppig eingehüllt von 3 oder 4 Reihen angedrückter und stumpfer oder etwas abstehender zugespitzter, bis 3 mm langer Blättchen, welche am Rücken eine Oelfurche tragen. Die dunkelblauen oder braungrauen, unregelmässig eingeschrumpften Beeren, von etwa 5 mm Durchmesser, schliessen gewöhnlich 2 Samen ein. Diesen bisweilen in der Waare vorhandenen Früchten kommt noch mehr als den Blättchen das eigenartige Aroma zu, welche die letzteren in hohem Grade darbieten müssen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 1,0.
Maximale Tagesgabe 2,0.

Tinctura Ferri acetici aetherea.

Aetherische Eisenacetattinctur.

Acht Theile Eisenacetatlösung 8

werden mit

Einem Theile Weingeist 1

und darauf mit

Einem Theile Essigäther 1

gemischt.

Eine klare, dunkelbraunrothe, nur in dünner Schicht durchsichtige, nach Essigäther riechende Flüssigkeit von säuerlich-zusammenziehendem, herbem Geschmacke, welche in allen Verhältnissen mit

Wasser ohne Trübung sich mischen lässt und in 100 Theilen 4 Theile Eisen enthält.

Sie werde nur zur Dispensation bereitet.

Schon in alten Zeiten wurde über die leichte Zersetzlichkeit dieser Tinctur geklagt. Man fand sie nur zu oft eines Tages trübe im Standgefäss und konnte eine solche durch Abscheidung von basischem Eisenacetat verdorbene Tinctur in keiner Weise mehr in Ordnung schaffen. Der trübende Theil lässt sich durch Filtration nicht trennen; bei längerem Stehen setzt er sich zwar ab und kann die überstehende Tinctur klar abgegossen werden, dieselbe ist dann aber eisenärmer und dünner geworden. Die Pharmakopöe versuchte zwar durch Angabe einiger Präventivmittel zu helfen, indem sie zunächst jedwede Erwärmung der Eisenacetatlösung beim Zumischen des Weingeistes zu vermeiden und die Aufbewahrung des Präparates vor Licht geschützt vorschrieb. Aber die Klagen verstummten nicht, häuften sich vielmehr seit Einführung des dünneren Eisenacetats. Die Tinctur verdarb trotz der Maassnahmen der Ph. Germ. II. Das basisch essigsaure Eisenoxyd, wie es im Liquor Ferri acetici enthalten ist, theilt mit der basisch essigsauren Thonerde die geringe Haltbarkeit in Lösung und leichte Abscheidbarkeit sehr basischen Salzes, wobei es bislang unbekannt ist, ob dieselbe auf der Bildung einer metamorphen Modification beruht, wie sie sich aus dem Eisenoxydterhydrat bei längerer Aufbewahrung unter Wasser unter Abscheidung metamorphen Eisenoxydbihydrats vollzieht, welcher Umstand bekanntlich zur Beseitigung des ehemals officinellen Ferrum hydricum in Aqua und Ersetzung desselben durch Antidotum Arsenici führte. Neutrales Eisenacetat liefert eine sehr haltbare Tinctura Ferri acetici aetherea, wie wir dies bei der sehr gebräuchlichen Rademacherschen Tinctur sehen. Aber so lange von ärztlicher Seite an dem basischen Acetate festgehalten wird, ist eine Aenderung der Vorschrift zu vorstehendem Präparate ausgeschlossen. Es bleibt da nichts übrig, als die Tinctur ex tempore anzufertigen. Da hierzu möglichst einfache Zahlenverhältnisse nöthig sind, wurde die Menge des Weingeistes mit der des Essigäthers gleich gesetzt. Die empfohlene Mischung ist klar und frei von ungelöstem Essigäther. Die Zufügung des spec. Gewichtes wurde nunmehr zwecklos, desgleichen eine quantitative Bestimmung des Eisengehaltes.

Tinctura Ferri chlorati aetherea.

Aetherische Chloreisentinctur.

Eine Mischung aus

Einem Theile Eisenchloridlösung 1
Zwei Theilen Aether 2

und

Sieben Theilen Weingeist 7

wird in weissen, nicht ganz gefüllten, gut verkorkten Flaschen den Sonnenstrahlen ausgesetzt, bis sie völlig entfärbt ist. Alsdann wer-

den die Flaschen an einen schattigen Ort gebracht und bisweilen geöffnet, bis der Inhalt wieder eine gelbe Farbe angenommen hat.

Klare, gelbe Flüssigkeit von ätherischem Geruche und brennendem, zugleich eisenartigem Geschmacke, welche mit Wasser verdünnt durch Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid blau, durch Ammoniak schwarz, durch Silbernitrat weiss gefällt wird. Spec. Gewicht 0,850 bis 0,854.

100 Theile enthalten 1 Theil Eisen.

Aus einer Mischung von 10 ccm Tinctur mit 10 ccm Kaliumacetatlösung müssen sich in der Ruhe 3 ccm ätherischer Flüssigkeit abscheiden.

Tinctura Ferri pomata.

Aepfelsaure Eisentinctur.

Eine filtrirte Lösung von

Einem Theile Eisenextract 1

in

Neun Theilen Zimmtwasser . . . . 9.

Schwarzbraune Flüssigkeit von Zimmtgeruche und mildem Eisengeschmacke, mit Wasser in allen Verhältnissen ohne Trübung mischbar.

Tinctura Gallarum.

Galläpfeltinctur.

Zu bereiten aus

Einem Theile Galläpfel 1

mit

Fünf Theilen verdünnten Weingeistes . . . . . 5.

Eine Tinctur von gelblichbrauner Farbe und stark zusammenziehendem, herbem Geschmacke. Sie reagirt sauer, ist mit Wasser in allen Verhältnissen ohne Trübung mischbar und wird durch Eisenoxydsalze blauschwarz gefällt.

Spec. Gewicht 0,950 bis 0,955.

Tinctura Gentianae.

Enziantinctur.

Zu bereiten aus:

Einem Theile Enzianwurzel 1

mit

Fünf Theilen verdünnten Weingeistes . . . . . 5.

Eine Tinctur von gelblichbraunrother Farbe, stark bitterem Geschmacke und dem Geruche der Wurzel.

Spec. Gewicht 0,920 bis 0,926.

Ueber die einfachste Art der quantitativen Ermittlung des Natron- und Lithiongehaltes in einer Mischung von Lithiumcarbonat und Natriumbicarbonat.

Von E. Holdermann, Apotheker in Seelbach bei Lahr.
(Amtliche Untersuchungsanstalt.)

Das Lithiumcarbonat wird bekanntlich auf einen Gehalt an anderen Alkalicarbonaten in der Weise geprüft, dass man es durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure in Sulfat verwandelt und die Lösung mit einer bestimmten Menge 90 proc. Weingeist versetzt, wobei sich die etwa vorhandenen Sulfate des Kaliums und Natriums durch eine Ausscheidung zu erkennen geben. Die Pharmacopöecommission hat schon bei der Fassung des für „Lithium carbonicum" vorgeschlagenen Textes darauf hingewiesen, dass man auf Grund des niedrigen Atomgewichtes des Lithiums durch einen mit dem scharf getrockneten Salze vorgenommenen Sättigungstiter einen sehr einfachen und sicheren Anhaltspunkt für die Reinheit eines zu untersuchenden Lithiumcarbonats gewinnen kann und hat auch in sehr anerkennenswerther Weise in ihrer Fassung Zahlenwerthe gewählt, die auf stöchiometrischer Grundlage beruhen.

Dem Einsender dieses war kürzlich die Aufgabe gestellt, in einer ihm vorgelegten Menge einer Mischung von Lithiumcarbonat und Natriumbicarbonat, die ja in der Heilkunde nicht selten ordinirt wird, und die sich bei der qualitativen Prüfung nur aus diesen beiden Ingredientien bestehend erwies, den relativen Gehalt der letzteren genau zu ermitteln.

Die gewichtsanalytische Methode, nach welcher das Lithium in Phosphat überzuführen ist, erfordert einen erheblichen Zeitaufwand, indem man die Waschwässer wiederholt eindampfen und den Rückstand fractionirt mit Wasser aussüssen muss; auch ist die Genauigkeit der so erhaltenen Resultate keine unbegrenzte, zumal da die Löslichkeit des Lithiumphosphats in Wasser durch das zugleich gegenwärtige Natriumphosphat merklich beeinflusst wird. Es schien mir daher gerathener, die Bestimmung auf indirectem Wege zu versuchen und habe ich hierbei ein so zufriedenstellendes Resultat erhalten, dass ich eine Veröffentlichung an dieser Stelle für geboten halte.

Bevor ich das zur Untersuchung vorliegende Gemisch in Arbeit nahm, habe ich mich durch eine Reihe von Versuchen davon überzeugt, wie gross der Gewichtsverlust ist, den das Lithiumcarbonat

in der Glühhitze erleidet und wie es sich mit demselben verhält, wenn das Lithiumcarbonat in Mischung mit Natriumcarbonat geglüht wird. Es stellte sich mir dabei heraus, dass der Gewichtsverlust, der beim Erhitzen des Lithiumcarbonates für sich bis zum Schmelzen eintritt, bis zu 2,15 Proc. beträgt, dass dagegen beim Schmelzen einer Mischung von 1 Theil Lithiumcarbonat mit 4 Theilen Natriumcarbonat, dessen Glühverlust ich genau ermittelt hatte, ein Entweichen von Kohlendioxyd aus dem Lithiumcarbonat nicht stattgefunden hat. Das Erhitzen wurde bei schwacher Rothglühhitze vorgenommen und nicht unnöthig über das Schmelzen hinaus ausgedehnt, jedoch bis zur Gewichtsconstanz fortgesetzt.

Die hierbei hinterbleibende Schmelze kann nur aus reinem Natriumcarbonat und Lithiumcarbonat bestehen und da diese beiden in ihrer Moleculargrösse so sehr von einander differiren und beide zweiwerthig sind, so muss man aus einem genau ausgeführten Alkalinitätstiter das relative Verhältniss derselben durch die untenstehende Gleichung mit zwei Unbekannten berechnen können.

Die Bestimmung wurde nun auf folgende Weise ausgeführt:

2,502 g des Gemisches wurden in einem Platintiegel bis zur schwachen Rothglühhitze erwärmt und darin so lange erhalten, bis die Masse geschmolzen war und eine Gewichtsabnahme nach dem Erkalten im Exsiccator nicht mehr constatirt werden konnte. Das Gewicht der so erhaltenen Schmelze betrug 1,771 g, der auf Conto des Kohlendioxyd- und Wassergehaltes und der etwa noch anhaftenden hygroskopischen Feuchtigkeit zu schreibende Glühverlust 0,731 g oder 29,21 Proc.

Der Platintiegel wurde in eine geräumige Porzellanschale gestellt, zu der Schmelze 40 ccm Normalsalzsäure gesetzt und, nachdem hierdurch vollkommene Lösung von saurer Reaction eingetreten war, die Porzellanschale im Wasserbade bis zum Entweichen des Kohlendioxydes erwärmt, der Platintiegel herausgenommen, sorgfältig mit Wasser in die Schale abgespült und nun unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indicator der Säureüberschuss mit genau stimmender Normalkalilauge zurücktitrirt. Es waren hierzu 2,5 ccm erforderlich; mithin wurden 37,5 ccm zur Sättigung der alkalischen Schmelze verbraucht.

Bezeichnet man den Gehalt der Salzsäure pro ccm mit a, die Zahl der zur Sättigung verbrauchten ccm mit t, so wird die Chlorwasserstoffmenge durch at ausgedrückt. Wählt man ferner für das

Verhältniss, in dem der Chlorwasserstoff Lithiumcarbonat anzeigt, $\frac{HCl}{\frac{1}{2}Li^2CO^3} = \alpha$, und für das gleiche Verhältniss des Natriumcarbonats $\frac{HCl}{\frac{1}{2}Na^2CO^3} = \beta$, und für das Gewicht der alkalischen Schmelze die Bezeichnung A, so gelangt man, wenn man die in der in Arbeit genommenen Menge der Mischung zu suchende Menge von Lithiumcarbonat $= x$ und die von Natriumcarbonat $= y$ setzt, zu folgenden zwei Gleichungen, aus denen sich mit Leichtigkeit x und y berechnen lassen:

$$x + y = A; \quad \alpha x + \beta y = at.$$

Es ergiebt sich hieraus für

$$x = \frac{\beta A - at}{\beta - \alpha} \text{ und für } y = \frac{\alpha A - at}{\alpha - \beta}.$$

Für die oben genannte Menge von 2,502 g des Gemisches beträgt $A = 1,771$; $a = 0,0365$ g; $t = 37,5$; at mithin 1,36875; $\alpha = 0,9865$; $\beta = 0,6887$.

Führt man diese Werthe in obigen Buchstabenausdruck ein, so erhält man für x, also Lithiumcarbonat, 0,5006 g oder in Procenten 20,0 Proc.; y, also Natriumcarbonat, berechnet sich zu 1,2704 g oder 50,77 Proc.

Zusammenstellung:

Glühverlust (Kohlendioxyd, Wasser u. Feuchtigkeit)	29,21	Proc.
Lithiumcarbonat	20,00	„
Natriumcarbonat	50,77	„
	99,98	Proc.

Wenn man nun den Glühverlust lediglich zu dem ermittelten Natriumcarbonat in Beziehung bringt, das Verhältniss auf Procente berechnet und mit dem für Natriumbicarbonat stöchiometrisch berechneten Procentverhältnissen vergleicht, so ergiebt sich im ersteren Falle das Verhältniss 36,5 : 63,5, im andern ein solches von 36,9 : 63,1, also eine nicht nennenswerthe Abweichung. Man wird mir daher Recht geben, wenn ich das untersuchte Gemisch für ein solches von 1 Theil Lithiumcarbonat mit 4 Theilen Natriumbicarbonat erklärt habe und zwar müssen die beiden Körper in hohem Grade rein gewesen sein, was sich auch noch durch eine gewichtsanalytisch ausgeführte Kohlensäurebestimmung bestätigte.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Zur Prüfung des Aether aceticus. — Die Pharmakopöe schreibt unter anderen Kriterien der Reinheit des Essigäthers die vollkommene Flüchtigkeit und einen eigenthümlichen angenehmen Geruch vor. Werner untersuchte ein Präparat, welches bei letzterer Probe, die in der Weise angestellt wurde, dass einige Tropfen des Aethers auf Filtrirpapier verdunsten gelassen wurden, einen sehr deutlichen Geruch nach Amylalkohol hinterliess. Wird solcher Essigäther in der Weise weiter geprüft, dass man eine 1—2 cm hohe Schicht in das Proberöhrchen giebt, und dann ein ungefähr gleiches Volumen Schwefelsäure an der Wandung des Glases vorsichtig herablaufen lässt, so zeigt sich an der Berührungsfläche sofort eine dunkle, fast schwarze Zone, welche in dem Maasse, als Aether und Säure sich mischen, nach beiden Seiten an Breite zunimmt, und in der Aetherschicht nach oben hin heller wird, und diese durch die ganze Masse violett färbt, der deutlichste Beweis, dass der Essigäther fuselhaltig ist. — Reiner, aus gutem, rectificirtem Weingeist bereiteter Essigäther hinterlässt nach dem Verdunsten keinen Geruch und bleibt beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure vollkommen farblos. (*Pharm. Zeit.* **32**, *106.*)

Zur Prüfung des Acidum hydrochloricum auf Bromwasserstoffsäure. Um die reine officinelle Salzsäure auf die hier und da vorkommende Verunreinigung mit Bromwasserstoffsäure zu prüfen, verfährt man nach Hager folgendermaassen: In einen etwa 1,2 cm weiten Reagircylinder giebt man annähernd 0,06 g Kaliumchlorat und etwa 6 ccm der 25 procentigen Salzsäure (eine concentrirtere wäre mit Wasser auf diesen Gehalt zu verdünnen) und agitirt sanft bis zur Lösung des Kaliumchlorats. Dann setzt man 3—4 ccm Schwefelkohlenstoff hinzu, verschliesst das Glas mit dem Finger oder einem Korke und wendet es einige Male mit der Oeffnung nach unten, so dass der Schwefelkohlenstoff die gelb gewordene Säure durchfliesst. Der Schwefelkohlenstoff, welcher als schwerere Flüssigkeit stets zu Boden sinkt, färbt sich gelb, wird aber bei Abwesenheit von Brom nach 10—15 Minuten farblos, bei Gegenwart von Brom aber bewahrt er die gelbe Farbe etwa 12 Stunden hindurch. (*Pharm. Zeit.* **32**, *98.*)

Die Rothfärbung der Carbolsäure ist schon in der verschiedenartigsten Weise zu erklären versucht worden (vergl. Archiv 223, 107). E. Mylius stellt einen neuen Gesichtspunkt auf, indem er aus von ihm angestellten Versuchen schliessen zu können glaubt, dass das Alkali der Flaschen, in welchen die Carbolsäure aufbewahrt wird, die Ursache der Färbung ist. M. hat schon früher auf den grossen Unterschied der Löslichkeit der Flaschensubstanz hingewiesen und so wie das Ausfällen von Morphin und Antimonoxyd aus Morphin- und Brechweinsteinlösungen, das Grünwerden der Apomorphinlösungen u. s. w. in dem aus der Glasmasse gelösten Alkali seinen Grund hat, so kann letzteres recht wohl auch die Färbung d. h. Oxydation des Phenols vermitteln. — Selbstverständlich passt diese Erklärung nicht für diejenigen Carbolsäuren, die unter allen Umständen roth werden, sondern nur für die Fälle, in denen eine und dieselbe Carbolsäure in der einen Glasflasche roth wird, in der anderen nicht. (*Pharm. Centralh.* **28**, *72.*)

Gehaltsbestimmung von Wasserstoffsuperoxyd. — Von den Fabriken wird zumeist ein Wasserstoffsuperoxyd in den Handel gebracht, welches sie als 10 procentig bezeichnen; hierunter wird verstanden, dass die Superoxydlösung das zehnfache Volum an disponiblem Sauerstoff enthalte, was einem Gehalte von 3,04 Gewichtsprocent H^2O^2 entspricht. Die bekannte leichte Zersetzbarkeit des Präparats macht eine häufigere Werthbestimmung desselben

nothwendig. Nach der von H. Thoms aufgefundenen Methode, die leicht und sicher zum Ziele führt, lässt man das Wasserstoffsuperoxyd auf eine saure Kaliumjodidlösung einwirken, wodurch eine entsprechende Menge Jod freigemacht wird, die durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung bestimmt einen Rückschluss auf die vorhandene Menge H^2O^2 gestattet.

Zu diesem Zwecke erwärmt man 0,5 g eines völlig jodsäurefreien Kaliumjodids, 1,0 g verdünnte Schwefelsäure (1 + 4) und 50,0 g Wasser bis auf etwa 40° C., fügt sodann 0,5 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu (am besten 5 ccm der auf das zehnfache verdünnten Superoxydlösung), überlässt unter öfterem Umschütteln etwa 5 Minuten der Einwirkung und tropft aus einer Bürette $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung hinweg. Man erwärmt nochmals bis 40° C., wodurch eine abermalige schwache Bräunung eintreten wird und nimmt auch diese mit Thiosulfatlösung hinweg. Durch ein nochmaliges Erwärmen überzeugt man sich, ob die Zersetzung beendigt ist. Ein stärkeres Erwärmen über 40° hinaus ist zu vermeiden, da sonst Joddämpfe entweichen und die Bestimmung ungenau wird. Durch die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Thiosulfatlösung erfährt man den Procentgehalt an H^2O^2 nach folgenden Gleichungen:

$$H^2O^2 + 2KJ + SO^4H^2 = K^2SO^4 + 2H^2O + 2J$$

$$2Na^2S^2O^3 + 2J = 2NaJ + Na^2S^4O^6$$

demnach entsprechen

$$2Na^2S^2O^3 = 2J = H^2O^2$$

und 1 ccm $^1/_{10}$ Thiosulfatlösung ist gleichwerthig 0,0017 H^2O^2. Da 0,5 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung in Anwendung kamen, so findet man den Procentgehalt durch Multiplikation mit 200 = 0,34 H^2O^2.

Demzufolge hat man die Anzahl Kubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung, welche zur Bindung des durch 0,5 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung ausgeschiedenen Jods verbraucht wurden, mit der Zahl 0,34 zu multipliciren, um den Procentgehalt an H^2O^2 zu finden. (*Pharm. Zeitung* **32**, *78*.)

Ein neues Reagens auf Coniferin. — Zum Nachweise des Coniferins im Gewebe der Pflanzen bediente man sich seither ausschliesslich des Phenols, welches bei gleichzeitigem Zusatze von concentrirter Salzsäure das Gewebe blaugrün oder himmelblau färbte. H. Molisch hat gefunden, dass sich hierzu Thymol viel besser eignet. Das Verfahren ist folgendes: Eine 20 procentige Thymollösung in absolutem Alkohol wird so lange mit Wasser verdünnt, als die Flüssigkeit vollkommen klar bleibt, das heisst kein Thymol herausfällt; hierauf setzt man Kaliumchlorat im Ueberschuss hinzu, lässt mehrere Stunden stehen und filtrirt. Wird mit dieser Flüssigkeit Holzstoffpapier oder irgend ein Holzquerschnitt befeuchtet und sodann ein Tröpfchen concentrirter Salzsäure hinzugegeben, so entsteht alsbald eine schöne blaue Färbung. Da Coniferin ein constanter Begleiter der sogenannten Holzsubstanz ist, so kann das beschriebene Reagens bei mikrochemischen Untersuchungen von Pflanzenschnitten, Papieren u. s. w. mit Nutzen verwendet werden. (*Oesterr. Zeit. f. Pharm.* **25**, *19*.)

Talcum-Filter. — Die Filtration mittelst Talk (Talcum venetum) hat sich als etwas sehr Zweckmässiges erwiesen. Feines weisses Talkpulver wird mit heissem Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, digerirt und dann mit reinem Wasser bis zur Entfernung der Säure gut ausgewaschen und wieder getrocknet. Es wird als trocknes Pulver der trüben Flüssigkeit zugefügt, die Filtration geht schnell und liefert ein sehr reines Filtrat. Oder man macht ein doppeltes Filter aus Filtrirpapier, bringt es in den Trichter und begiesst es mit einer gut geschüttelten Mischung von Talk in Wasser von oben bis unten, so dass das Filter, wenn das Wasser abgelaufen ist, gleichmässig mit dem Talkpulver bedeckt ist. Derartige Talkfilter kann man für dieselben Filtrationen zu mehreren Malen benutzen. (*Durch Chemiker-Zeit.* **9**, *Nr. 7*.)

Zur Prüfung von Kalium jodatum. — Kobligk theilt mit, dass ihm in neuerer Zeit ein Jodkalium vorgelegen habe, welches Thiosulfat-Ver-

bindungen enthielt, wodurch eine Prüfung auf jodsaures Kalium unmöglich gemacht wurde. (*Apoth.-Zeit.*)

Ueber die Darstellung des Manganosulfats. — Wie bekannt, scheiden sich aus einer Lösung von Manganosulfat Krystalle ziemlich schwierig und oft erst nach langer Zeit aus: die unter 6° entstandenen Krystalle enthalten 7 Aeq. Wasser, die zwischen 7° und 20° enthalten 5 Aeq. und die zwischen 20° und 30° ausgeschiedenen 4 Aeq. Wasser. Um nun der Schwierigkeit enthoben zu sein, für die Bereitung eines Salzes mit einem bestimmten Wassergehalte die erwähnten Temperaturen für längere Zeit einhalten zu müssen, schlägt E. Claassen eine Methode vor, nach welcher die Arbeit in kurzer Zeit beendet ist; dieselbe beruht auf der Eigenschaft des Manganosulfats, in starkem Alkohol fast unlöslich zu sein. Wird nämlich eine concentrirte Lösung desselben mit 95 procentigem Alkohol versetzt, so scheidet sich beinahe sämmtliches Mangansalz in Form einer syrupartigen Flüssigkeit ab, welche nach kurzer Zeit anfängt Krystalle zu bilden. Schüttelt man, wenn dieser Punkt eingetreten, die Flüssigkeit sammt dem Alkohol öfters und stark, so erhält man ein Krystallmehl, überlässt man sie aber der Ruhe, so entstehen allmählich gut ausgebildete, röthlich weisse, prismatische Krystalle, die identisch sind mit dem oben erwähnten zwischen 7° und 20° erhaltenen Salze und also der Formel $MnSO^4 + 5H^2O$ entsprechen. (*New Yorker Pharm. Rundschau* **5**, *35*.)

Oleum Olivarum mit Vaselinöl verfälscht. — In neuerer Zeit werden die fetten Oele vielfach mit Vaselinöl verfälscht; auch das Olivenöl hat von dieser Verfälschung zu leiden und wird dadurch für den pharmaceutischen Gebrauch ganz unbrauchbar, da in dieser Weise verfälschtes Oel weder ein richtiges Pflaster, noch Seifen und Linimente giebt. J. Birl prüft das Olivenöl, wie überhaupt alle fetten Oele, auf eine Vermischung mit Mineralöl durch Titriren mit alkoholischer Normal-Kalilauge, was sehr schnell ausführbar ist. 65 g reinstes Aetzkali werden in 95 procentigem Alkohol zu 1 Liter gelöst und die Lösung so eingestellt, dass 10 ccm derselben genau durch 10 ccm Normalschwefelsäure neutralisirt werden; diese Lösung kann vorräthig gehalten werden. Es werden nun 10 g des zu untersuchenden Oeles mit 40 ccm der Kalilösung in einer Porzellanschale zehn Minuten lang im Sieden erhalten, dann wird so viel Wasser hinzugegeben, dass der Inhalt der Schale 100 g beträgt, hierauf unter Umrühren wieder erwärmt, damit sich die entstandene Seife völlig löse, und nun, nach Zusatz einiger Tropfen einer 1 procent. alkoholischen Phenolphtaleïnlösung in der gewöhnlichen Weise mit Normalschwefelsäure titrirt. Reine Oele, wie Mandelöl, Sesamöl, Cottonöl, Leberthran, Leinöl, Provenceröl etc. erfordern höchstens 6 ccm Säure (ausgenommen sind die Oele der Cruciferen, so wie Ricinusöl, die 7—8 ccm Säure erfordern), Baumöl mit 10 % Vaselinöl braucht 8 ccm, mit 20 % Vaselinöl 11 ccm; die vom Verf. untersuchten verfälschten Baumöle des Handels erforderten 14—17 ccm Normalschwefelsäure. (*Pharm. Zeit. f. Russl.* **26**, *65*.)

Zur Prüfung des Sulfur praecipitatum. — A. Bernick erhielt, als er einen aus einer Fabrik bezogenen Sulfur praecipit. mit Salzsäure behandelte und dem Auszuge Kaliumferrocyanid zusetzte, einen schön blauen Niederschlag, ein Beweis, dass das Präparat Eisen enthält, auf welche Verunreinigung die Pharmakopöe bei der vorgeschriebenen Prüfung nicht Rücksicht nimmt. — Die Red. der Pharm. Zeit. bemerkt hierzu, dass die im ersten Augenblick befremdlich erscheinende Anwesenheit von Eisen im präcipitirten Schwefel sich vielleicht dadurch erklären lässt, dass Schwefeleisen in concentrirten Alkalisulfidlösungen nicht ganz unlöslich ist unter Bildung eisensulfosauerer Salze. Da nun die Darstellung des Präparates stets unter Benutzung eisenhaltigen Kalkes, auch in eisernen Gefässen ausgeführt wird, kann also die Bildung solcher löslicher Eisenverbindungen unter Umständen

erfolgen. Wenn ausserdem bei dem Ausfällen der Schwefelmilch der Säurezusatz nicht sorgfältig regulirt wird, können sich auch wohl kleine Mengen Schwefeleisen unlöslich abscheiden und mit dem Schwefel niederfallen.

Zur Prüfung des Tartarus boraxatus. — G. Vulpius macht darauf aufmerksam, dass der Tartarus boraxatus des Handels vielfach nicht den, allerdings ziemlich strengen Anforderungen, welche die Pharmakopöe an dieses Präparat stellt, genügt. Es soll u. A. die mit Salpetersäure angesäuerte 10proc. wässrige Lösung durch Baryumnitrat gar nicht verändert und durch Silbernitrat nur schwach opalisirend getrübt werden. Nun war es im vorigen Sommer thatsächlich nicht möglich, einen Tartarus boraxatus aus einer chemischen Fabrik zu erhalten, welcher diesen beiden Forderungen gleichzeitig genügt hätte, eine Erfahrung, deren Erwähnung vielleicht geeignet ist, die Werthschätzung des pharmaceutischen Laboratoriums für Selbstdarstellung von Präparaten wieder zu erhöhen.

Ein Widerspruch existirt freilich zwischen den Forderungen, welche die Pharmakopöe an die Reinheit des Präparates einerseits, an diejenige der zu seiner Herstellung dienenden Materialien andererseits gestellt hat. Während nämlich dem dabei verwendeten Borax eine opalisirende Trübung durch Baryumnitrat nachgesehen wird, soll die Lösung des Boraxweinsteins dadurch nicht gefällt und, da von Gestattung irgend einer Trübung überhaupt nicht die Rede ist, also wohl auch sonst in keiner Weise verändert werden. Zum Glücke bietet die Erlangung eines völlig schwefelsäurefreien, also in seiner Reinheit über die Anforderungen der Pharmakopöe hinausgehenden Borax längst keine Schwierigkeiten mehr, und ist damit die Möglichkeit der Selbstherstellung eines völlig entsprechenden Boraxweinsteins an die Hand gegeben. (*Chemiker-Zeit.* **11**, *286.*)

Ueber Tincturen. — Im Anschlusse an die Arbeiten von Schneider und Dieterich, beschäftigte sich C. Traub ebenfalls mit der Prüfung der Tincturen und führte dieselbe, abweichend von anderen Verfahren, in der Weise aus, dass er zunächst von 50 g Tinctur den Alkohol abdestillirte und dann, nachdem selbstverständlich das Destillat wieder auf 50 g ergänzt war, dessen specifisches Gewicht, also den Alkoholgehalt ermittelte. Zur Bestimmung der Trockensubstanz wog er in einem tarirten Kölbchen 10 g Tinctur ab und trocknete diese im Wasserbade bei 70° unter gleichzeitiger Evacuirung des Trockengefässes so lange aus, bis drei Wägungen keine Gewichtsdifferenz mehr ergaben. Die Vortheile, welche das Arbeiten im Vacuum gegenüber der Verwendung des gewöhnlichen Trockenofens bietet, liegen auf der Hand, auch die Verwendung eines leicht verschliessbaren Kölbchens an Stelle eines Uhrglases bietet beim Wiegen sowohl der Tinctur als des oft hygroskopischen Extractes bestimmt Erleichterungen. Nebenbei bemerkt er, dass das Austrocknen in der Regel einen Zeitraum von drei bis vier Stunden beansprucht und durch Eintauchen des Kölbchens bis hart an seinen Rand wesentlich befördert wird.

Verf. führte in dieser Weise, die offenbar einen richtigeren Einblick in die Zusammensetzung einer Tinctur gestattet, als dies durch Ermittelung des specif. Gewichts möglich ist, eine grosse Anzahl Untersuchungen aus, prüfte u. a. auch 30 Proben Tinctura Chinae verschiedener Herkunft und fand, dass dieselben in ihrem Alkoholgehalt zwischen 51,20 und 72,74 (in %) und in der Trockensubstanz zwischen 5,42 und 2,56 (in %) differirten! Verf. nimmt hieraus Veranlassung, darauf hinzuweisen, dass die heute üblichen Methoden der Bereitung von Tincturen eingehender Verbesserungen dringend bedürftig sind und stellt in Aussicht, Vorschläge zur rationelleren Herstellung der Tincturen zu machen. (*Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.* **25**, *57.*)

Aseptinsäure — Acidum asepticum purum. — Unter diesem Namen wird seit einiger Zeit von der chemischen Fabrik Busse in Hannover-Linden eine Flüssigkeit in den Handel gebracht und als vorzüglichstes Antisepticum

empfohlen. In den Prospecten, die den Sendungen beiliegen, werden mit ziemlich unverblümter Charlatanerie die ausgezeichneten Eigenschaften und Wirkungen der Aseptinsäure gepriesen und letztere selbst als der Hauptsache nach aus „Salicylaldehydwassserstoffsuperoxd" bestehend bezeichnet. H. Thoms unternahm die Untersuchung dieses Präparates und stellte fest, dass dasselbe Wasserstoffsuperoxyd ist mit Salicylsäure und Borsäure, in dem Verhältniss etwa, dass auf 1000 g 5 procentiges Wasserstoffsuperoxyd (das im Handel befindliche Wasserstoffsuperoxyd ist 10 procentig) 3 g Salicylsäure und 5 g Borsäure kommen. Die quantitative Bestimmung des H^2O^2 führte Verf. nach der von ihm aufgefundenen oben beschriebenen Methode aus. (*Pharm. Zeit.* **32**, *148.*)

Arsenhaltige Zuckercouleur. – O. Schweissinger weist darauf hin, dass die Zuckercouleur des Handels häufig Arsen enthält; eine Zuckerfarbe für Conditoreizwecke erwies sich als so stark arsenhaltig, dass aus der Asche, welche von 30 g der Zuckercouleur zurückblieb, ein deutlicher Arsenspiegel erhalten werden konnte und in einem anderen Falle genügten schon 20 g der Farbe. Verf. meint, dass im vorliegenden Falle das Arsen wahrscheinlich aus der zum Verzuckern benutzten Schwefelsäure stammen werde. (*Pharm. Centralh.* **28**, *62.*)

Bequeme Methode zur Entwicklung von Chlorgas aus Chlorkalk unter Anwendung des Kipp'schen Apparates. Von Cl. Winkler. Die im Laboratorium noch immer allgemein gebräuchliche Methode der Chlorgasentwickelung unter Anwendung von Braunstein leidet, abgesehen von ihrem unregelmässigen Verlauf und der nothwendig werdenden Erwärmung, vor Allem an der Unvollkommenheit, dass man die Gasentwickelung nicht beliebig unterbrechen und wieder in Gang setzen kann. Chlorkalk entwickelt zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Salzsäure reichlich Chlorgas, aber bei der pulverförmigen Beschaffenheit desselben ist die Entwickelung eine anfänglich stürmische und dann rasch nachlassende.

Man kann aber das Chlorgas mit derselben Bequemlichkeit aus Chlorkalk entwickeln, wie beispielsweise Kohlensäure aus Kalkstein, wenn man den Chlorkalk unter Anwendung eines geeigneten, indifferenten Bindemittels zu Stücken formt und mit diesen einen gewöhnlichen Kipp'schen Gasentwickelungsapparat füllt. Als ein für diesen Zweck brauchbares Bindemittel hat sich der gebrannte Gyps erwiesen. Die Formung selbst wird auf folgende Weise vorgenommen:

Man mengt besten, trockenen Chlorkalk mit einem Viertel seines Gewichts gebrannten Gyps auf das Innigste und feuchtet das Gemenge mit kaltem Wasser in dem Maasse an, dass beim Durcharbeiten eine feuchte, bröcklige Masse entsteht, die sich nur mit Mühe zwischen den Fingern ballen lässt. Grösserer Wasserzusatz ist zu vermeiden. Durch kurzes Stampfen mit einer eisernen Mörserkeule ertheilt man der Masse die erforderliche Homogenität und schlägt sie dann mittelst eines flachen eisernen Schlägels in ein auf horizontaler Grundlage ruhendes, eisernes Rahmengeviert von 10 bis 12 mm Höhe. Wenn der Rahmen reichlich vollgestampft ist, breitet man ein Stück Wachstuch oder Gummiplatte darüber und unterwirft das Ganze dem Druck einer starken Presse. Die jetzt fertige viereckige Chlorkalkscheibe wird dann zu Würfeln geschnitten, aus dem Rahmen heraus und auf eine Holz- oder Blechunterlage gedrückt und bei einer 20° nicht überschreitenden Temperatur möglichst rasch getrocknet. Man bewahrt sie in gut schliessenden Gefässen zum Gebrauche auf.

Mit diesen Würfeln füllt man einen Kipp'schen Gasentwickelungsapparat mit eingeschliffenem Glashahn und beschickt diesen mit Salzsäure von 1,124 spec. Gewicht, die vorher mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden war. Die Säure braucht nicht chemisch rein zu sein, aber sie darf keine Schwefelsäure enthalten, weil sonst Auskrystallisation von Gyps eintritt. Der als Bindemittel verwendete Gyps verursacht dagegen

keine Störung; er fällt in dem Maasse, als der Chlorkalk zur Auflösung gelangt, als dichtes Pulver nieder und lagert sich am Boden des Apparates als wenig voluminöse Schicht ab. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 20, 184.)

Zur Kenntniss der Ferro- und Ferricyanate des Strychnins und Brucins. — Nach den Untersuchungen von Holst und Beckurts (vergl. auch das Referat über „Quantitative Bestimmung des Strychnins und Brucins“ in dem folgenden Artikel) geben die Strychnin- und Brucinsalze mit Ferrocyankalium, je nachdem ihre Umsetzung in neutraler oder saurer wässriger Lösung erfolgt, neutrale oder saure Ferrocyanate des Strychnins und Brucins.

Neutrales Ferrocyanstrychnin, $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^4H^4Fe(CN)^6+4H^2O$, aus einer neutralen Strychninsalzlösung mit Ferrocyankalium gefällt, bildet ein weisses, einen schwachen Stich in's Gelbliche zeigendes krystallinisches Pulver, welches sich in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter und unzersetzt löst und beim Erkalten in wohl ausgebildeteten prismatischen Krystallen abscheidet.

Saures Ferrocyanstrychnin, $(C^{21}H^{22}N^2O^2)H^4Fe(CN)^6$, aus einer stark salzsauren Strychninsalzlösung mit Ferrocyankalium gefällt, bildet ein weisses Pulver mit einem Stich in's Bläuliche, ist in kaltem Wasser und in Weingeist unlöslich und löst sich in heissem Wasser unter Abscheidung von Ferrocyanwasserstoff, welche sich ihrerseits unter Blaufärbung und Entwickelung von Blausäure zersetzt Die mikroskopische Betrachtung zeigt kleine undeutliche Krystalle. Das Salz besitzt stark saure Reaction, zersetzt kohlensaure Salze und wird durch Ammoniakflüssigkeit und Alkalien unter Abscheidung von Strychnin zerlegt.

Neutrales Ferrocyanbrucin, $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^4H^4Fe(CN)^6+4H^2O$, durch Versetzen einer neutralen concentrirten Lösung des salzsauren Brucins mit einer concentrirten Lösung von Kaliumferrocyanat erhalten, bildet prismatische, zu quastenartigen Bündeln vereinigte gelbe Krystalle, welche in Wasser und Alkohol zu gelben Flüssigkeiten löslich sind. An der Luft aufbewahrt, verwandelt es sich allmählich unter Abspaltung von Brucin in grüngelbes Ferricyanbrucin.

Saures Ferrocyanbrucin, $(C^{23}H^{26}N^2O^4)H^4Fe(CN)^6$. Das aus einer sehr concentrirten stark salzsauren Lösung von Brucin durch Ferrocyankalium gefällte Salz bildet ein weisses, an der Luft bald blau werdendes Pulver, welches unter dem Mikroskope wohl ausgebildete prismatische Krystalle erkennen lässt. In weniger concentrirten salzsauren Lösungen des Brucins ruft Ferrocyankalium zunächst keine Veränderung hervor, erst nach längerem, 12 bis 24stündigem Stehen scheiden sich schöne grosse weisse Prismen ab. Beide Salze besitzen dieselbe Zusammensetzung. Das saure Brucinferrocyanat zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser unter Abscheidung von Ferrocyanwasserstoffsäure, welche sich sogleich unter Blaufärbung weiter verändert.

Ein von dem Ferrocyankalium abweichendes Verhalten zeigt das Ferricyankalium gegenüber wässerigen neutralen und sauren Lösungen von Brucin- und Strychninsalzen. Es entstehen nur neutrale Ferricyanate.

Ferricyanstrychnin, $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^6H^6Fe^2(CN)^{12}+12H^2O$. Das aus neutralen und sauren Strychninsalzlösungen gefällte Salz bildet goldgelbe flache Prismen, welche in Wasser ziemlich schwer, aber leichter als die entsprechende Ferrocyanverbindung, mit gelber Farbe löslich sind.

Ferricyanbrucin, $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^6H^6Fe^2(CN)^{12}+12H^2O$. Das aus neutralen und sauren Brucinsalzlösungen gefällte Ferricyanid bildet grüngelbe, glänzende Blättchen, in Wasser ziemlich schwer mit gelber Farbe löslich.

Das Verhalten der Lösungen anderer Alkaloïde gegen Ferro- und Ferricyankalium ist noch Gegenstand des Studiums der Verfasser. Es steht zu erwarten, dass von demselben bei der quantitativen Bestimmung der Alkaloïde und zur Abscheidung derselben aus organischen Massen in medico-

legalen Fällen mit Vortheil Gebrauch gemacht werden kann. (*Pharm. Centralh.* 28, *107.*)

Zur quantitativen Bestimmung des Strychnins und Brucins haben Holst und Beckurts eine volumetrische Methode ausgearbeitet, welche sich auf das von Dunstan und Short aufgefundene Verhalten der Ferrocyanate des Strychnins und Brucins gründet, indem nämlich Strychninsulfat in verdünnter wässriger Lösung durch Ferrocyankalium vollständig gefällt wird, nicht aber Brucinsulfat.

Versetzt man eine stark salzsaure, nicht zu verdünnte (etwa 0,5 bis 1procentige) Lösung beider Alkaloïde so lange mit einer Lösung von Ferrocyankalium, bis eine filtrirte Probe der Flüssigkeit auf mit verdünntem Eisenchlorid getränktes Papier gebracht, Blaufärbung hervorruft, so ist das gesammte Strychnin als saures Ferrocyanstrychnin

$$(C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot H^4Fe(CN)^6)$$

abgeschieden, während das Brucin sich vollständig in Lösung befindet und auch das gefällte Strychninferrocyanat völlig frei von Brucin ist. Hat man eine Lösung von bekanntem Gehalt an Ferrocyankalium, so kann aus dem verbrauchten Volumen derselben die Menge des vorhandenen Strychnins bestimmt werden.

Nach der Formel:

$$C^{21}H^{22}N^2O^2 + 4HCl + (K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O) = C^{21}H^{22}N^2O^2H^4Fe(CN)^6 + 4KCl + 3H^2O$$

vermögen 244 Gewichtstheile Ferrocyankalium 334 Gewichtstheile Strychnin als saures Ferrocyanstrychnin zu fällen.

Nothwendig ist, dass die Lösung der Alkaloïde ziemlich concentrirt, etwa 0,5 bis 1procentig ist, weil sonst die Einwirkung des Ferrocyankaliums auf das Strychnin zu träge ist und die Ausscheidung des Strychninferrocyanats nicht sofort erfolgt, wenn auch verdünntere Lösungen des Strychnins noch vollständig durch das Ferrocyankalium zersetzt werden. Das zu verwendende, mit Eisenchlorid getränkte Papier darf nicht völlig getrocknet werden, weil es sonst leicht zu hart wird und das Eindringen der Flüssigkeit erschwert. Da Ferrocyanstrychnin, frisch gefällt, mit Eisenchlorid getränktes Papier bläut, so legt man auf dieses ein gleich grosses Stück Filtrirpapier und bringt darauf mittelst eines Glasstabes die zu prüfende Flüssigkeit.

Die Bestimmung des Strychnins in einem Gemenge von Brucin und Strychnin erläutern die Verf. an einigen Beispielen, wovon eines hier folgt: Ein Gemisch von 0,145 g Strychnin und 0,036 g Brucin wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und zu der Lösung eine volumetrische Kaliumferrocyanatlösung (1 ccm = 0,005184 $K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O$) gefügt, bis ein Tropfen der Mischung unter den angegebenen Bedingungen mit Eisenchlorid durchtränktes Papier bläute.

Es wurden verbraucht 36,1 ccm Kaliumferrocyanatlösung = 0,1871424 $K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O$, welche 0,148 g Strychnin als saures Ferrocyanat ausfällen.

$$\frac{334 \cdot 0{,}1871424}{422} = 0{,}148$$

Angewandte Menge.	Gefundene Menge.
0,145	0,148
oder berechnet auf 100:	
100	102.

Bestimmung von Strychnin und Brucin nebeneinander: Soll in einem Gemische der Strychnosalkaloïde, wie solches aus den Brechnüssen, aus der Tinctura Strychni oder aus dem Extractum Strychni isolirt worden ist, der Gehalt an Strychnin und Brucin bestimmt werden, so ist zunächst das Gesammtgewicht desselben zu ermitteln. Dies geschieht am besten auf dem von Schweissinger angegebenen maassanalytischem Wege, indem man das Gemisch der Alkaloïde in einem gemessenen überschüssigen Volumen $^1/_{100}$

Normalsalzsäure löst und den Ueberschuss der letzteren mit $^1/_{100}$ Normalnatronlauge zurücktitrirt. Ein Gemisch von 0,1 g Strychnin und 0,05 g Brucin wurde in 50 ccm $^1/_{100}$ N.-Salzsäure gelöst und unter Anwendung von Cochenille als Indicator mit $^1/_{100}$ N.-Natronlauge neutralisirt.

In drei Versuchen wurden 9,1, 9,05, 9,05, im Durchschnitt 9,05 ccm $^1/_{100}$ N.-Natron verbraucht. Zur Sättigung der Alkaloïde waren mithin 50 — 9,05 = 40,95 $^1/_{100}$ N.-Salzsäure erforderlich gewesen. Die bei diesen Versuchen erhaltenen neutralen Flüssigkeiten wurden mit Salzsäure stark angesäuert, auf je 10 ccm eingedampft und in diesen mit Ferrocyankaliumlösung (1 ccm = 0,0039746 g Strychnin) das Strychnin bestimmt. Es wurden verbraucht 25,4, 25,6, 25,9, im Mittel 25,6 ccm Kaliumferrocyanatlösung, welche 0,10175 Strychnin entsprechen.

Da nun 1 ccm $^1/_{100}$ N.-Salzsäure = 0,00334 Strychnin ist, so werden 0,10175 g Strychnin 30,46 ccm $^1/_{100}$ N.-Säure beanspruchen. Werden diese von dem für das Alkaloïdgemisch zur Sättigung erforderlichen 40,95 ccm $^1/_{100}$ N.-Salzsäure abgezogen, so bleiben 10,49 $^1/_{100}$ N.-Salzsäure übrig, welche das Brucin zur Sättigung bedurft hat. Da 1 ccm $^1/_{100}$ N.-Salzsäure = 0,00466 Brucin, so entsprechen 10,49 ccm 0,04915 Brucin.

Angewandte Mengen.		Gefundene Mengen.
Strychnin	0,1	0,1017
Brucin	0,05	0,04915
oder auf 100 berechnet:		
Strychnin	100	101,7
Brucin	100	98,3.

Sonach dürfte die Methode für den in Betracht kommenden Zweck wohl genügen. (*Pharm. Centralh.* 28, *119.*) *G. H.*

Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspflege.

Milch. — Fr. Raspe hatte während seines Aufenthaltes in Moskau in den Jahren 1867—69 Gelegenheit, die Milch zweier Frauen (A. M. und H. F.), welche ihre Kinder selbst stillten, vielfach einer eingehenden Untersuchung unterwerfen zu können und zwar vom fünften Tage nach der Entbindung an bis zur 22. Woche. Obgleich neuere Untersuchungen die Arbeiten des Verf. insoweit überholt, dass sie im Allgemeinen Neues nicht bieten, so geben sie doch ein recht gutes Bild von den Veränderungen der Zusammensetzung der menschlichen Milch bis zum 6. Monat und sind geeignet, weitere Kreise über das aufzuklären, was bei der so überaus wichtigen Frage der Säuglingsernährung zu berücksichtigen ist. Wie nöthig es aber ist, dass eine genaue Kenntniss der wahren Zusammensetzung der Frauenmilch möglichst allgemein werde, dafür führt Verf. als Belag an, dass noch in allerneuster Zeit die ältesten, offenbar falschen Vernois-Becquerel'schen Analysen als Grundlagen für die Herstellung von Surrogaten benutzt werden und für den 1.—3. Monat ein Gemisch von 1 Th. Kuhmilch und 2 Th. Wasser, den 4.—6. Monat halb und halb u. s. w. als Ersatzmittel der Frauenmilch empfohlen wird.

Da die dem Verf. zur Verfügung stehenden Milchmengen in der Regel nur geringe waren, so konnte nur ein abgekürztes Verfahren bei der Analyse befolgt werden. Es wurden bestimmt 1) die festen Bestandtheile und Asche nach Schulze durch Verdampfen von ca. 1,0 g Milch im dünnwandigen, flachen Platinschälchen und späteres Veraschen; 2) 10—15 g Milch wurden in einer Platinschale, unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction, im Wasserbade möglichst weit eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgeweicht und durch ein vorher gewogenes Filter filtrirt. Der getrocknete und gewogene Rückstand ergab die Menge des Caseïns (Albumin, unlösl. Salze etc.) und Fett. Die Differenz mit der vorher gefundenen Trockensubstanz wurde als Milchzucker in Rechnung gebracht. (Die Mengen der

löslichen Salze und des in Lösung verbleibenden Eiweisses wurden als jedenfalls nur gering und daher das Resultat nicht wesentlich beeinflussend als Milchzucker mitgerechnet). Durch Auswaschen des getrockneten und gewogenen Filters nebst Inhalt mit Aether wurde das Fett entfernt, der wiederum getrocknete und gewogene Rückstand als Caseïn, die Differenz mit der ersten Wägung als Fett in Rechnung gebracht.

Im Ganzen wurden 122 Untersuchungen, von diesen aber nur bei 77 die Bestimmung aller wichtigeren Bestandtheile ausgeführt, deren Resultate in einer Tabelle zusammengestellt werden. — Die untersuchten Proben wurden zu sehr verschiedenen Zeiten des Säugungsaktes entnommen, bald vor dem Saugen des Kindes, bald während desselben, bald nachher. Es kann deshalb nicht auffallend erscheinen, wenn die Zahlen für Fett zwischen 0,37 — 2,98 sich bewegen. Nach Verf. verdienen sie auch keine besondere Beachtung, eben weil sie von zufälligen Umständen abhängig. Höchst wahrscheinlich habe er überhaupt niemals die letzte, fettreichste Milch erhalten und sei es deshalb fraglich, ob 2,95 überhaupt schon den höchstmöglichen Fettgehalt angiebt. — Es möge genügen hier nur die beiden Tabellen (in eine vereinigt) vorzuführen, welche die Ergebnisse der Analysen nach Wochen und nach Perioden von 4 Wochen zusammengezogen und die Mittelzahlen angeben.

	Feste Bestandtheile		Asche		Caseïn etc.		Fett		Milchzucker	
Woche	M. A.	H. F.	M. A.	H. F.	M. A.	H. F.	M. A.	H. F.	M. A.	H. F.
1	9,62	—	—	—	1,48	—	0,50	—	7,64	—
2	11,33	—	0,24	—	1,01	—	1,79	—	8,53	—
3	11,15	—	0,22	—	0,90	—	1,67	—	8,58	—
4	11,38	11,14	0,20	0,28	1,04	1,46	1,82	1,45	8,52	8,23
5	11,16	10,86	0,20	0,25	1,12	1,04	1,66	1,53	8,38	8,29
6	10,79	10,80	0,20	0,20	0,89	1,14	1,69	1,35	8,20	8,32
7	10,91	—	0,20	—	0,88	—	1,91	—	8,12	—
8	10,23	—	0,20	—	0,74	—	1,28	—	8,21	—
9	10,24	—	0,20	—	0,72	—	1,23	—	8,29	—
10	10,20	—	0,19	—	0,63	—	1,12	—	8,45	—
11	10,89	—	0,16	—	0,66	—	1,82	—	8,41	—
12	10,56	—	0,20	—	0,90	—	1,51	—	8,15	—
15	9,69	—	0,19	—	0,67	—	0,62	—	8,40	—
20	9,74	9,52	0,20	0,17	0,63	0,66	0,85	0,59	8,35	8,27
21	9,54	9,66	0,20	0,15	0,63	0,59	0,59	0,90	8,32	8,17
22	9,54	—	0,20	—	0,62	—	0,65	—	8,26	—
2—5	11,26	11,00	0,22	0,26	1,02	1,25	1,74	1,49	8,50	8,26
6—9	10,54	10,80	0,20	0,20	0,81	1,14	1,53	1,35	8,20	8,32
10—12	10,55	—	0,18	—	0,73	—	1,48	—	8,34	—
15	9,69	—	0,19	—	0,67	—	0,62	—	8,40	—
20 u. 21	9,64	9,59	0,20	0,16	0,63	0,62	0,72	0,75	8,28	8,22
22	9,54	—	0,20	—	0,62	—	0,65	—	8,26	—
2—22	10,20	10,46	0,20	0,21	0,75	1,00	1,12	1,20	8,33	8,26

Man ersieht daraus, dass ein ganz gesetzmässiges Verhalten in der Zusammensetzung der Milch auftritt. Lässt man die erste Woche unberücksichtigt, in welcher jedenfalls die Milch noch dem Colostrum nahe steht, so ergiebt sich, dass die Menge der festen Bestandtheile fast ganz regelmässig abnimmt. Der Aschengehalt wird schon von der vierten Woche ab

ganz constant. Bezüglich der Ausnahmen davon, für M. A. in der 10. und 11., für H. F. in der 20. und 22. Woche, fand Verf. es auffallend, dass gerade mit diesem verminderten Aschengehalte Durchfall der Kinder zusammentraf. Ob dem eine besondere Bedeutung beizumessen, wagt er zwar nicht zu behaupten, doch möchte er diese Beobachtung der Beachtung bei weiteren Untersuchungen empfehlen. Die Menge des Caseïns nimmt fast ganz regelmässig ab; die Schwankungen im Gehalte an Milchzucker übersteigen nicht 0,3 %. Um jegliches Missverständniss zu vermeiden, mag aber darauf hingewiesen sein, dass die Zahlen für Caseïn vielleicht durchgängig etwas zu niedrig (um ca. 0,2 %), die für Milchzucker um die gleiche Grösse zu hoch sind. Ferner ist zu beachten, dass die Angaben über die Milch von H. F., als von einer kleineren Zahl, oft nur einer einzelnen Analyse herstammend, nicht als ganz gleichwerthig mit denen für M. A. angenommen werden dürfen. Die am Fusse der Tabelle gegebenen Mittelwerthe für die ganze Zeit, 2. — 22. Woche, können als die durchschnittliche Zusammensetzung der Frauenmilch betrachtet werden. (Wobei wiederum zu berücksichtigen, dass die Werthe für Fett allgemein wohl etwas zu niedrig.) R. zieht aus seinen Resultaten ferner die Schlüsse, dass 1) ein wesentlicher Unterschied in der Zusammensetzung der Milch beider Frauen nicht besteht, womit sich die früher oft ventilirte Frage erledigt, ob die Milch der Brünetten (M. A.) reicher an festen Bestandtheilen sei, als die der Blondinen (H. F.); 2) kein Unterschied in der Zusammensetzung der rechten und linken Brust, und 3) ebensowenig ein solcher in der Tag- und Nachtmilch besteht.

Eine Frage von grösserer Bedeutung, besonders für die Herstellung von Surrogaten der Frauenmilch, ist das Verhältniss der Einzelbestandtheile der Milch zu einander. R. beschränkt sich darauf, die Verhältnisszahlen des Caseïns (= 1) zum Milchzucker für die einzelnen Wochen und Monate anzugeben, woraus ersichtlich, dass auf 1 Th. Caseïn 5,17 (1. Woche) bis 13,8 (21. Woche) Milchzucker kommen.

Soweit bekannt, scheint sich ein ähnlich hohes Verhältniss des Caseïns zu Milchzucker in der Milch keines einzigen anderen Säugethieres auch nur annähernd wieder zu finden. Verf. schliesst daraus, dass die Entwickelungsbedürfnisse des menschlichen Säuglings die Ursache dieses merkwürdigen Verhältnisses sein müssen und sucht die Erklärung dieses Umstandes, wobei ferner die relativen Mengen der Asche und deren Einzelbestandtheile mit discutirt werden, in den abweichenden biologischen und physiologischen Verhältnissen des Menschen und der übrigen Säugethiere.

Aus einer Zusammenstellung der Resultate anderer Analytiker, älteren und neueren Datums, mit denen des Verf., ersieht man, dass die ältesten Analysen von Clemm, Haidlen, Vernois-Becquerel und Simon mit den Ergebnissen der Untersuchungen neueren Datums in schroffem Widerspruche stehen. Es sei daher unbegreiflich, wenn diese unmöglich richtigen Analysen auch noch in neuerer Zeit als Grundlagen für die Herstellung von Surrogaten der Frauenmilch benutzt werden.

Als Gesammtergebnisse seiner Untersuchungen führt R. folgende an: „1) Den Zahlen für den Gehalt an Fett ist kein besonderer Werth beizulegen, da sie von zufälligen Umständen abhängig sind. 2) Die Menge des Caseïns ist in den ersten Tagen nach der Entbindung am grössten (am 5. Tage 1,5 %) und nimmt fast ganz constant ab bis zur 22. Woche (0,62 %). Aehnliches haben die Untersuchungen von Mendes de Leon ergeben. Nach den früheren Annahmen sollte gerade das Gegentheil stattfinden. Ob nach der 22. Woche der Gehalt wieder zunimmt, vermag ich nicht zu sagen. 3) Der Gehalt an Milchzucker schwankt nach der ersten Woche nur sehr wenig und beträgt im Durchschnitte für die ganze Zeit 8,3 %. 4) Der Aschengehalt bleibt nach der ersten Woche fast ganz constant 0,20 %. Erhebliche Verminderung derselben zieht vielleicht (?) Durchfall der Säuglinge nach sich."

Die vorstehenden Resultate bestätigen in vollem Umfange das, was Brunner schon 1873 ausgesprochen hat: „Es scheint, als ob mit der Zeit die Milch etwas ärmer an Eiweissstoffen und Fett werde, während der Gehalt an Zucker, Wasser und Extraktivstoffen unverändert bleibt.“

Im zweiten Theile seiner Abhandlung bespricht R. die Frage der künstlichen Ernährung der Kinder, bez. die rationelle Herstellung von Ersatzmitteln für die Frauenmilch. Die Resultate seiner im vorhergehenden skizzirten Untersuchungen werden dabei zu Grunde gelegt. Ein näheres Eingehen auf die Ausführungen des Verf. würde hier zu weit führen. Es mag genügen, hervorzuheben, dass er einen Ersatz des natürlichen Bestandtheiles der Milch, des Milchzuckers, wie häufig üblich, durch Rohrzucker u. dergl. für durchaus falsch und widernatürlich erklärt, ebenso die Verwendung aller künstlichen Nahrungsmittel, wie Liebig's Suppe, Nestle's Kindermehl u. s. w., welche, abgesehen von dem geringen Gehalte an Kuhmilch, nur Substanzen enthalten, welche in der Muttermilch nicht vorkommen, wie Kleister, Dextrin, Traubenzucker, Rohrzucker u. s. w.

Die vom Verf. bei seinen eignen Kindern sowie einer grossen Anzahl anderer Familien in Moskau und Dresden befolgte und erprobte Methode der künstlichen Ernährung der Kinder besteht darin, dass durch geeignete Verdünnung von guter Kuhmilch mit Wasser und Zusatz von Milchzucker ein der Frauenmilch annähernd gleich zusammengesetztes Nahrungsmittel hergestellt wurde. Sowohl die mit der Lebenszeit des Säuglings wechselnde Zusammensetzung der Muttermilch, als auch die mit der Zeit sich ändernden Quantitäten des Nahrungsmittels, welche vom Säuglinge beansprucht werden, wurden hierbei berücksichtigt. In der nachfolgenden, für den praktischen Gebrauch berechneten Tabelle finden sich die zur Herstellung einer Mahlzeit nöthigen Mengen der Ingredienzien, sowie die Anzahl der täglich nöthigen Mahlzeiten zusammengestellt:

	Gramme.				Mahlzeiten täglich	Procentische Zusammensetzung.			
	Kuhmilch	Milchzucker	Wasser	Gewicht einer Mahlzeit, rund		Caseïn	Fett	Milchzucker	Asche
Tag									
1	8,5	0,6	5,9	15,0	10	1,90	1,84	6,60	0,35
2	13,8	1,1	10,0	25,0	10	1,80	1,74	6,90	0,33
3	25,7	2,5	22,0	50,0	10	1,70	1,65	7,20	0,31
4	31,5	3,4	30,0	65,0	10	1,60	1,55	7,40	0,29
5	36,5	4,4	39,0	80,0	10	1,50	1,45	7,60	0,27
Woche									
2—5	33	6,8	60	100	9	1,09	1,06	8,30	0,20
6—9	40	9,0	80	129	7	1,02	1,00	8,37	0,19
10—13	50	9,4	80	139	6	1,19	1,14	8,38	0,22
14—17	60	9,8	80	150	6	1,32	1,28	8,33	0,24
18—21	70	10,1	80	160	6	1,44	1,40	8,28	0,26
22—25	80	10,5	80	170	6	1,55	1,51	8,30	0,28
26—29	100	9,6	60	170	6	1,94	1,89	8,30	0,35
30—33	130	8,2	30	168	6	2,58	2,48	8,33	0,46
34—36	160	6,5	—	167	6	3,16	3,07	8,20	0,60

(*Archiv f. Hygiene V. 127—165.*)

E. Pfeiffer untersuchte die Milch selbststillender Mütter von an Rachitis erkrankten Säuglingen. Die Milch selbst bot in ihrer Zusammensetzung keine constanten Unterschiede von der Milch solcher Mütter, deren Säuglinge normal waren. Hervorzuheben ist nur, dass mehrfach (aber nicht immer!) ein sehr geringer Aschenrückstand gefunden wurde, so z. B. betrug dieselbe in 2 Fällen 0,106 bezw. 0,087 %. Der Procentgehalt der Asche an Ca-verbindungen war durchschnittlich ein etwas hoher (17,57 % CaO bei rachitischen, 17,41 % bei normalen Säuglingen). Jedenfalls ist die Milch in den Fällen, wo die Asche unter 0,1 % sinkt, als kalkarm zu bezeichnen. Der P^2O^5 gehalt ergab sich im Mittel aus 3 Aschenanalysen bei normalen Säuglingen zu 24,65 %, bei 3 Analysen rachitischer Milch zu 19,62 %. - Auf Grund dieser Ergebnisse stellt Verf. die Vorschrift auf, dass, wenn ein abnorm niederer Aschegehalt oder ein geringer Gehalt an CaO und P^2O^5 in der Milch der Mütter constatirt werde, diesen das Selbststillen verboten werden müsse. (*Durch Central-Bl. f. medic. Wissensch., 86, No. 34.*) *C. D.*

Vom Auslande.

Tinctura Strophanti. — Frazer stimmt den von vielen Seiten erhobenen Bedenken hinsichtlich zu hoher Concentration der in den Vereinigten Staaten in Anwendung gekommenen Strophantustinctur bei, indem auch er einer Tinctur von geringerer Stärke, etwa 1 : 20, das Wort redet. Er giebt zur Darstellung der Tinct. Strophanti folgendes Verfahren an: 1 Theil der von Stielen und Haaren möglichst befreiten, mittelfein gepulverten, 12 Stunden hindurch bei 100 — 120° F. getrockneten Samen wird im Percolatur mit einer genügenden Menge wasser- und weingeistfreiem Aether 24 Stunden hindurch macerirt, dann unter Zugabe kleiner Aethermengen solange percolirt, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos erscheint. Die alsdann aus dem Percolator genommene, an der Luft oder vermittelst künstlicher Wärme (100° F.) getrocknete, nochmals gepulverte Masse wird nunmehr mit rectificirtem Weingeist 48 Stunden lang macerirt, dann percolirt, bis 20 Theile Flüssigkeit erhalten sind. Die Tinctur ist fast farblos mit einem gelblichen Schein, klar mischbar mit Wasser, mit Tannin keine Reaction, mit Aether eine schwache Opalescenz gebend. Eisenchlorid erzeugt in der Tinctur ebenfalls eine geringe Trübung, indem es gleichzeitig die gelbliche Färbung des Liquidums schärfer hervortreten lässt, bis dieselbe nach Verlauf einiger Stunden in gelbgrün umschlägt. Die Reaction der Tinctur ist neutral, der Geschmack bitter. Frazer giebt die Tinctur in Einzeldosen von 0,3 — 0,6 resp. 0,03 — 0,12 — letztere in häufiger Wiederholung. (*Pharm. Journ. Transact. Jan. 1887.*)

Syrupus Cerasi Corticis (Syrup of wild cherry Bark) und **Spirit. aetheris nitrosi** geben, wie Thos. S. Wigand beobachtet hat, eine binnen wenigen Stunden stark nachdunkelnde Mixtur. Die Ursache dieser Dunkelfärbung ist nach des Verfassers Dafürhalten auf eine Reaction zwischen dem Salpetrigsäureäther und dem Farbstoff der Kirschrinde zurückzuführen. Ueber Darstellung des Kirschrindensyrups vergl. Hager's Handb. d. Ph. Pr. III, 237. (*Amer. Journ. Pharm. Jan. 1887.*)

Syrupus Scillae compositus. — Einen klarbleibenden, zur Fermentation nicht neigenden Syrup erhält G. H. Ochse nach folgender Vorschrift:

Acet. Scillae 480,0
Tart. stibiat. 1,50
Extr. Senegae fluid. 60,0
Syr. simpl. q. s. ad pond. tot. 720,0.

Der Meerzwiebelessig wird zur Extractdicke eingedampft, mit ca. 400 g Zuckersyrup bis zur klaren Lösung erhitzt, der Brechweinstein zugefügt und die Flüssigkeit mit Zuckersyrup auf ein Gesammtgewicht von 660 g gebracht. Erst nach dem Erkalten wird das Senegafluidextract zugesetzt. Letzteres

muss übrigens vor dem Gebrauch mit Ammon neutralisirt sein, da ein saures Extract den zusammengesetzten Meerzwiebelsyrup zum Gelatiniren disponirt. (*Amer. Journ. of Pharm. Vol. 58. No. 12.*)

Als Excipiens für Chininpillen empfiehlt Holmes Syrupus simplex, er verwirft dagegen Glycerin, besonders dann, wenn die Pillen noch mit Gelatine überzogen werden sollen. (*Drog. Circ. Pharm. Journ. Transact. 1886, Dec.*)

Synthetisch dargestelltes Gaultheriaöl. — Nach Geo. M. Berringer gewinnt man dasselbe durch Destillation einer Lösung von 1 Theil Salicylsäure in 4 Theilen absolutem Methylalkohol, welche Lösung mit 2 Theilen Schwefelsäure nach und nach versetzt und 24 Stunden hindurch mässig erwärmt wurde. Die Destillation geschieht aus einer Retorte im Dampfstrom. Das Destillat, welches gut gewaschen werden muss, verbessert seinen Geruch bei längerer Aufbewahrung. Es stellt eine farblose Flüssigkeit von 1.176 spec. Gewicht dar, welche bei 398° F. kocht und im Allgemeinen die nämlichen Reactionen aufweist, wie das natürliche Oel. Zu einer unterscheidenden Reaction bietet nur die Mischung mit Wasser eine Handhabe. Während sich nämlich das Naturproduct sofort in öligen Tropfen an der Oberfläche absondert, tritt eine deutliche Scheidung des künstlichen Oels vom beigemischten Wasser erst nach längerer Zeit auf. Charles Bullock, welcher die Reactionen des synthetisch dargestellten Gaultheriaöls studirt hat, führt diese zögernde Absonderung auf geringe Mengen Methyläther zurück, welche als Verunreinigung im künstlichen Gaultheriaöl zurückblieben. Dieselben können durch anhaltendes Waschen entfernt werden und man erhält alsdann wirklich ein Oel, welches sich vom Wasser schneller absondert. (*Amer. Journ. of Pharmacy Vol. 59. No. I.*)

Pepsin und Bismuth. — Harry K. Kroh bestreitet die vielfach sich wiederfindende Behauptung von der Unverträglichkeit der Bismuthsalze mit Pepsin und thut an der Hand instructiver Beispiele dar, dass sich Pepsin und Bismuth sehr wohl zusammen nehmen lassen, ohne dass letzteres die verdauende Wirkung des Pepsins wesentlich beeinträchtigt. Besonders bemerkenswerth zeigt sich in dieser Beziehung das Bismuthum subnitricum, welches in einer digerirten Mixtur von der Zusammensetzung

Pepsin	1,0
Bismuthsubnitrat	10,0
Hart gesottenes Eiweiss	50,0
Wasser	500,0
Salzsäure	8,0

nur 3,0 Eiweiss intact liess. Als die geeignetste Arzneiform für die beiden Körper bezeichnet Verf. die Schüttelmixtur. (*Amer. Journ. of Pharmacy. Vol. 58, No. 11.*)

Eine neue Methode zur Darstellung der Alkalimetalle besteht nach Hamilton Y. Castner darin, dass man die geschmolzenen Hydrate oder Carbonate der Alkalimetalle vermittelst einer Kohlenstoffmetallverbindung oder einer dieser äquivalenten Mischung, wie solche durch Einkochen von reducirtem Eisen und Theer erhältlich ist, reducirt. Die Kohlenstoffmischung muss entsprechend der Formel FeC^2 70% Eisen und 30% Kohle enthalten, und sollen die Gewichtsmengen so gewählt sein, dass der chemische Process nach folgender Gleichung verlaufen kann:

$$3\,NaHO + FeC^2 = 3\,Na + Fe + CO + CO^2 + 3\,H.$$

Ein Ueberschuss an Kohle ist zu vermeiden. Die Ausbeute an Alkalimetall beträgt 90%, also 60% mehr als bei dem bisherigen Verfahren. (*Amer. Journ. of Pharm. Vol. 58. No. 11.*)

Silberammoniaknitrat. — Harry Napier Draper erwähnt die Thatsache, dass die Lehrbücher über das Silberammoniaknitrat, welches schon seit lange als Reagens gebraucht wurde, nichts oder wenig enthalten. Der

Verf. hat versucht, die Frage nach der Zusammensetzung jenes Körpers experimentell zu lösen und giebt im Folgenden die Resultate seiner Untersuchung. Wenn Ammoniak zu einer Lösung von neutralem Silbernitrat gesetzt wird, fällt zuerst ein Niederschlag von neutralem Silberoxyd (wenn die Lösung sauer ist, wird ein Niederschlag nicht gebildet, sondern das Oxyd löst sich in dem gebildeten Ammoniumnitrat). Wenn die Menge des zugefügten Ammoniaks gerade hinreicht, das Nitrat zu bilden, ist folgende Formel aufzustellen:

$$2AgNO^3 + 2NH^4OH = 2NH^4NO^3 + Ag^2O + H^2O.$$

Durch weiteren Zusatz von Ammoniak wird nun Silberammoniaknitrat gebildet:

$$AgNO^3 + 2NH^4OH = AgNO^3, 2NH^3 + 2H^2O.$$

Dasselbe Resultat wird erreicht durch Auflösen von Silbernitrat in einer Mischung von Ammoniak und Ammoniumnitrat:

$$Ag^2O + 2NH^4NO^3 + 2NH^4OH = 2AgNO^3, 2NH^3 + 3H^2O.$$

Dieser letztere Process wurde schon von Mitscherlich beschrieben. (*Pharm. Journ. Transact. Dec. 1886.*) *G. Gr.*

C. Bücherschau.

Lehrbuch der Pharmakognosie. Mit besonderer Rücksicht auf die Pharmacopoea germanica ed. II, sowie als Anleitung zur naturhistorischen Untersuchung vegetabilischer Rohstoffe. Von Albert Wigand. Berlin 1887. A. Hirschwald. IV. vermehrte Auflage.

Dies Buch hat uns Wigand als ein Vermächtniss hinterlassen. Noch in der letzten Zeit vor seiner Krankheit hat er es fertig gestellt. Es war im Druck als er erkrankte. Sein Sohn musste die Herausgabe besorgen. Die Zahl der Auflagen allein ist ein glänzendes Zeugniss für das Buch, dessen frühere Auflagen sich in den Händen zahlreicher Apotheker befinden und aus dem gar mancher während der Studienzeit und in der Praxis Belehrung geschöpft haben mag.

Es ist eins der Lebenswerke Wigand's. In ihm hat er seine Ideen niedergelegt und entwickelt, aus ihm ersehen wir, was er unter Pharmakognosie verstand und wie er sie behandelt wissen wollte. Schon bei der Schilderung seines Lebenslaufes, die ich in diesen Blättern gegeben, habe ich die Punkte hervorgehoben, die seine Behandlungsweise dieser Disciplin von der anderer Forscher unterscheidet: es ist die Betonung der rein praktischen Bedeutung und Behandlung der Pharmakognosie und, daraus sich ableitend, die Bevorzugung alles dessen bei der Betrachtung der Drogen, was sich ohne weiteres mit blossen Augen oder mit der Lupe erkennen lässt. Das Lupenbild nimmt daher in Wigands Pharmakognosie die erste Stelle, dem Mikroskope räumt er erst eine zweite ein. Er will letzteres Instrument vorwiegend für die Untersuchung der pulverförmigen Drogen und der Nahrungsmittel angewendet wissen. So stellen denn auch nur eine verschwindend kleine Anzahl der zahlreichen (188) Abbildungen mikroskopische Bilder dar, die meisten sind Habitusbilder, die das, was ihnen an Schönheit und Correctheit im Einzelnen abgeht, durch klare Linienführung, Uebersichtlichkeit und Hervorhebung des Wesentlichen ersetzen. Nichtsdestoweniger finden wir aber auch zahlreiche mikroskopische Notizen in den einzelnen Artikeln, die allen denen von Nutzen sein werden, die sich auch hierüber orientiren wollen.

Die neue Auflage ist zwar nicht erheblich vergrössert worden — sie hat etwa den gleichen Umfang wie die dritte — wohl aber macht sich die bessernde Hand allenthalben geltend: altes ist gestrichen, neues eingefügt. Einige wichtige Artikel, neuere Drogen betreffend, finden wir zum ersten Male, andere, wie z. B. die Chinarinden, sind den veränderten Verhältnissen angepasst worden. So findet sich hier ein besonderer kurzer Abschnitt, der die Culturrinden behandelt. Die dort eingeflochtene Bemerkung, für die

Succirubra könne eine morphologische Beschreibung nicht gegeben werden, halte ich für nicht ganz zutreffend. Ich habe in meinem Artikel „Chinarinden" in der Encyclopädie der gesammten Pharmacie eine, wie ich glaube, zur Unterscheidung von anderen Rinden brauchbare Beschreibung dieser z. Z. wichtigsten Rinde gegeben. Im Allgemeinen kann auch für die neue Auflage gelten, was für die dritte galt: das Buch ist durch die prägnante Form, in der die makroskopischen und mikroskopischen Diagnosen gegeben werden, praktisch sehr brauchbar und handlich, besonders für den jüngeren Fachgenossen. Für den, der eingehendere Belehrung sucht, ist es etwas zu kurz und durch den Mangel an Literaturangaben zu weiterer Forschung nicht sehr anregend, allein der auf das Praktische gerichtete Sinn des Verfassers hat ja auch in erster Linie das Buch für den Praktiker bestimmt und nicht für den eingehenderem Studium obliegenden Forscher, und zum Nachschlagen sind die Encyclopädien da. Bei dem oben entwickelten Prinzipe Wigand's bei der Behandlung des Stoffes darf es auch nicht Wunder nehmen, dass in Bezug auf Vertiefung des Stoffes die Pharmakognosie desselben an Gründlichkeit, Originalität und Ausführlichkeit bei Weitem nicht die Pharmakognosie Flückigers erreicht, die eben weit mehr den Charakter eines Handbuches als den eines Lehrbuches trägt. Auf einen Artikel kommt in Wigands Pharmakognosie nur etwa eine Seite. Auf diesem engen Raume kann natürlich nur das Wesentlichste abgehandelt werden.

Nichtsdestoweniger kann man sich doch mit dem rein pharmakognostischen Theile des Buches wohl befreunden. Mit der mikroskopischen Einleitung will mir das weniger gelingen. Derselben kann ich weder nach Form noch nach Inhalt Beifall zollen. Hier stehe ich auf einem ganz anderen Standpunkte.

Der Herausgeber, Wigands jüngster Sohn und Assistent, hat als Vorwort die Einleitung wörtlich abdrucken lassen, die W. bei seiner Vorlesung über Pharmakognosie zu geben pflegte. Dieselbe, von W. handschriftlich hinterlassen und offenbar nur zur Orientirung über den Gedankengang niedergeschrieben, hätte wohl ein wenig vor dem Druck stylistisch überarbeitet werden sollen. Sie war doch nicht für den Druck bestimmt. Immerhin ist sie sehr interessant. Sie zeigt, wie originell, klar und zielbewusst Wigand die Aufgaben der Pharmakognosie auffasste. Sehr interessant ist z. B. seine Bemerkung über den Einfluss, den das Studium der Pharmakognosie auf die naturwissenschaftliche Ausbildung überhaupt ausübt und der so richtige Schlusssatz: „Die Pharmakognosie verliert immer mehr an Umfang und Bedeutung durch Vereinfachung des Arzneischatzes und durch Isolirung der wirksamen Bestandtheile. Vielleicht wird dereinst die Pharmakognosie in ihrer bisherigen Gestalt ganz eingehen. Dann wird aber die Methode nicht aufhören und nach wie vor ihre grosse praktische Bedeutung haben; es werden sich nur die Objekte ändern, die Methode wird sich jedoch mehr und mehr auf technologische Gegenstände, auf die Lebensbedürfnisse, Nahrungsmittel etc. werfen." Wer empfände nicht schon jetzt das Richtige dieser Bemerkung? —

Wigands Vermächtniss sei allen Apothekern, denen die Pharmakognosie noch am Herzen liegt, warm empfohlen. *Tschirch.*

Das Dispensirrecht der Thierärzte nebst den für Thierärzte wissenswerthen Abschnitten der Apotheker-Gesetzgebung für Studirende der Thiermedicin, Thierärzte, Apotheker und Beamte von K. Wilh. Schlampp, Assistent an der Königl. Thierarzneischule zu München. Mit einem Vorwort von Professor J. Feser. Wiesbaden, J. F. Bergmann, 1886.

Der Zweck des vorliegenden Werkes ist in dem Vorworte zu demselben deutlich ausgesprochen; es soll dazu dienen, die Forderungen: „Freies Dispensirrecht der Thierärzte des gesammten Deutschen Reiches" einerseits und die „Erfüllung der Pflicht der ordnungsgemässen Führung von gut eingerich-

teten Veterinärapotheken durch die Thierärzte" andrerseits an allen maassgebenden Stellen klar zu legen und zu begründen. Die Broschüre stellt nun alle Gesetze, welche in dieser Richtung im Deutschen Reiche sowohl wie in den ausserdeutschen Staaten erlassen sind, zusammen, bespricht das Apothekenwesen und den Verkehr mit Arzneimitteln, den Giftverkehr, die Pharmacopoea Germanica u. s. w. Das Buch ist auch für die Apotheker sehr lesenswerth, denn sie sind es, welche „das Dispensirrecht der Thierärzte ständig bedrohen".

Dresden. *G. Hofmann.*

Handbuch der Medicinal-Gesetzgebung des Deutschen Reichs und seiner Einzelstaaten. Mit Kommentar. Für Medicinal-Beamte, Aerzte und Apotheker. Herausgegeben von Sanitätsrath Dr. Wiener, Königl. Kreis-Physikus in Graudenz. II. Band, 3. Theil (Schluss des Werkes). Die Medicinal-Gesetzgebung des Königreichs Württemberg und der Grossherzogthümer Hessen und Baden. Mit chronologischem Register zu sämmtlichen bearbeiteten Staaten. Stuttgart, F. Enke, 1887.

Der Titel sagt vollständig, was der vorliegende Theil des Handbuches, der Schluss des grossen Werkes, bietet. Unter Hinweis auf mehrfache frühere Besprechungen im Archiv kann sich Ref. heute darauf beschränken, das „Handbuch der Medicinalgesetzgebung", wenngleich es in erster Linie für Medicinal-Beamte bestimmt ist, auch den Apothekern nochmals zur Beachtung zu empfehlen.

Dresden. *G. Hofmann.*

Societatum Litterae. Verzeichniss der in den Publikationen der Akademien und Vereine aller Länder erscheinenden Einzelarbeiten auf dem Gebiete der Naturwissenschaften. Herausgegeben von Dr. Ernst Huth in Frankfurt a. O. Verlag von R. Friedländer & Sohn in Berlin. 1887.

Diese Monatsschrift, deren erste Nummer vorliegt, soll dem Uebelstande abhelfen, dass die Tausende von Arbeiten, welche jährlich in den Publikationen von mehreren Hundert Akademien und Vereinen erscheinen, meist zu wenig bekannt werden und oft erst nach langer Zeit in den Jahresberichten der einzelnen Wissenschaften ans Licht treten. Es sollen berücksichtigt werden: Astronomie, Meteorologie, Physik, Chemie, Zoologie, Anthropologie, Mineralogie, Geologie, Palaeontologie und Hygieine. Es werden alle derartigen, wie oben angegeben publicirten Arbeiten nach Titel, Autor und Erscheinungsort aufgeführt und zwar nach den Specialfächern gruppirt. Zweifelsohne wird diese Zeitschrift, deren Jahrespreis nur Mk. 2,50 beträgt, jeden Forscher in den Stand setzen, sich auch bald über jene beachtenswerthen Mittheilungen zu informiren, welche nicht in den allgemein bekannten Fachjournalen ersten Ranges veröffentlicht werden, und wird ihr Erscheinen somit vielleicht von vielen willkommen geheissen werden.

Geseke. Dr. *Jehn.*

Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie. Anorganische Chemie in drei Bänden. Sechste umgearbeitete Auflage mit Abbildungen in Holzschnitt. Herausgegeben von Dr. Karl Kraut, Professor der Chemie an der Königl. technischen Hochschule in Hannover. Heidelberg. Carl Winter's Universitätsbuchhandlung. 1886.

Von dem bekannten Gmelin-Kraut'schen Handbuche sind jetzt die vierzehnte bis sechzehnte Lieferung der ersten Abtheilung des zweiten Bandes erschienen. Dieselben beschäftigen sich ausschliesslich mit Verbindungen des Siliciums. Die Besprechung ist dem Charakter eines derartigen Werkes entsprechend in knapper Ausdruckweise gehalten, aber um so reichhaltiger hinsichtlich des enormen Materials, welches abgehandelt wird, und hinsicht-

lich der Fülle von Literaturnachweisen, die bei jedem einzelnen Artikel herangezogen werden. Dass das Werk in Chemikerkreisen gern gesehen ist, beweist am besten sein Erscheinen in bereits sechster Auflage.

Geseke. Dr. *Jehn.*

Studien über das Molecularvolumen einiger Körper von G. A. Hagemann in Kopenhagen. Aus dem Dänischen übersetzt von Dr. phil. P. Knudsen. Berlin 1887. R. Friedländer & Sohn.

In Bezug auf die Auflösung flüssiger und fester Körper in einer Flüssigkeit herrscht noch eine grosse Unklarheit. Man kennt zwar genau eine ganze Reihe von Erscheinungen, welche die Auflösung, besonders die wässerige begleiten, aber man vermisst eine gemeinschaftliche allgemeine Erklärung des Auflösungsprozesses, durch welche die denselben begleitenden physikalischen Veränderungen verständlich werden, zumal die beiden hervorragendsten Erscheinungen, die Wärmeentwickelung und die Volumänderung. Letztere hat Verfasser nun zum Gegenstande eines eingehenden Studiums erwählt und die beim Vermischen von einem Molekul einer Säure, einer Base oder eines Salzes mit einer steigenden Menge von Wassermolekülen sich ergebende Kontraktion einer Vergleichung unterzogen, wodurch er dann zu nachstehenden Schlussfolgerungen gelangte: 1) die wässerigen Lösungen der Körper sind wesentlich chemische Verbindungen, die sich physikalisch durch Molekularkontraktion mit Wärmetönung äussern. 2) Die Molekularkontraktion bei der wässrigen Auflösung eines Körpers ist ein Mittel zur Beurtheilung einer Seite der chemischen Energie desselben. 3) Die Kontraktionsenergiezahlen sind: für Magnesia 64, Natron 58, Kali 50, Ammoniak 37, Kalk 48, Strontian 42, Baryt 36, Schwefelsäure 24, Salpetersäure 34, Kohlensäure 6. 4) Die Molekularkontraktion der Salzlösungen (nicht der Haloidsalze) ist die direkte Differenz zwischen den Molekularkontraktionen der Componenten, oder sie steht in einem einfachen Verhältnisse zu diesen. Die Lösungen müssen jedoch dieselbe molekulare Zusammensetzung haben. 5) Neutrale Salze sind solche, bei denen wenigstens das eine Glied der Verbindung seine ganze chemische Energie hat befriedigen können.

Das Werkchen, welches nur 1,20 Mk. kostet, liest sich gut und bietet manches Interessante.

Geseke. Dr. *Jehn.*

Bücheranzeigen.

Bericht über die fünfte Versammlung der freien Vereinigung **Bayerischer Vertreter der angewandten Chemie** zu Würzburg am 6. und 7. August 1886. Herausgegeben vom geschäftsführenden Ausschusse: Prof. Dr. Hilger in Erlangen, Dr. Kayser in Nürnberg, Dr. Liot in Würzburg, Medicinalrath Dr. Egger in Bayreuth und Apotheker Weigle in Nürnberg. Berlin, J. Springer, 1887. Preis 2 Mark.

Gift und Gegengift. Von Professor Dr. G. Jäger. Separatabdruck von dem gleichnamigen Artikel aus A. Koch's Encyklopädie der gesammten Thierheilkunde und Thierzucht. Wien, M. Perles, 1886.

R. Boehm. Chemische Studien über das Curare. Separatabdruck.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. April. 2

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 8. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 8.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

Ausgegeben den 30. April.

C. Bücherschau.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaction (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mittheilungen an die Archiv-Verwaltung (Med.-Ass. Pusch in Dessau) einzusenden.

Im Selbstverlage des Vereins. — In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.

Anzeigen.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 8. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Ueber die Fruchtschale von Juglans regia L.

Von C. Hartwich in Tangermünde.

Die Fruchtschale von Juglans regia L. fand in früherer Zeit eine reichliche medicinische Verwendung, sie galt als werthvoll bei rhachitischen und scrophulösen Leiden, wurde auch bei Verdaungsschwäche und Wurmleiden gern in Gebrauch genommen. Man verwendete sie im frischen Zustande, getrocknet, als Extract oder machte aus dem ausgepressten Saft mit Wasser ein Roob. — Jetzt wird sie hin und wieder noch als Volksmittel gebraucht und dient allgemeiner als Haarfärbemittel oder zur Herstellung dunkler Beizen für helle Hölzer. — Häufig erwähnt wurden sie in letzter Zeit, da ein in allen Theilen des Nussbaumes, in besonders reichlicher Menge aber in den Fruchtschalen vorkommender Stoff, das Juglon, von verschiedenen Seiten Gegenstand eingehender chemischer Untersuchungen geworden ist.[1] Von mikroskopischen Untersuchungen ist mir nur die von Vogl[2] bekannt geworden, die einem kurzgefassten Lehrbuch eingefügt, den Gegenstand nicht völlig erschöpft, so dass es vielleicht nicht uninteressant ist, ihm auch nach dieser Richtung einige Aufmerksamkeit zuzuwenden. —

Die Frucht von Juglans regia L. ist eine Steinfrucht mit fleischigem Epicarp, welches das knöcherne Endocarp umschliesst; letzteres entsteht nach De Candolle aus den Carpiden, ersteres aus dem Perigon und theilweise aus dem Deckblatt, welches in der Blüthe dem Fruchtknoten bis etwas über die Hälfte, und den Vorblättern, die in der Blüthe dem Fruchtknoten ganz angewachsen

---

1) Mylius, Ueber das Oxyjuglon. Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 463. — Juglon und Hydrojuglon, Habilitationsschrift. 1885. — Bernthsen und Semper, Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 203.

2) Comment. z. österr. Pharmacopöe. 1880. Bd. 1. p. 191.

sind. An der ausgewachsenen Nuss sind diese Theile nicht mehr zu unterscheiden. Bei der Reife trennt sich das Epicarp vom Endocarp und ersteres reisst unregelmässig auf, um den Samen zu entlassen. Die Gestalt der Frucht ist kuglig bis eiförmig, oben mit einer Spitze; an der Stelle, wo die Klappen der Steinschale zusammenstossen, zeigt das Epicarp eine herumlaufende Furche. Die Dicke der Fruchtschale ist nach den Sorten ziemlich wechselnd, beträgt im Mittel etwa 0,5 cm. —

Die Epidermis (Fig. 1. 2.) besteht aus tafelförmigen Zellen, deren Aussen- und Seitenwände cuticularisirt sind. Die Gestalt der

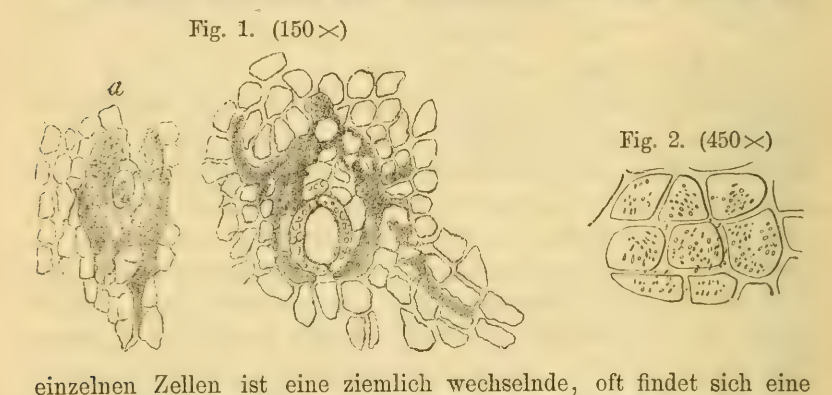


Fig. 1. (150×)

Fig. 2. (450×)

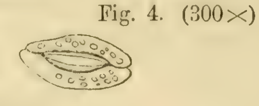
einzelnen Zellen ist eine ziemlich wechselnde, oft findet sich eine Mutterzelle mit ziemlich dicken Seitenwänden durch eine dünnere Querwand in zwei Zellen getheilt. Sie trägt kugelförmige Oelzellen auf einzelligem Stiel und vielgliedrige Haare, deren Kopf aus einer mehrzelligen Druse besteht, die an der ausgewachsenen Frucht meist abgebrochen ist (Fig. 3). Um die Haare sind die Zellen der Epidermis oft hügelförmig gewölbt und strahlig angeordnet. Diese strahlige Anordnung wird besonders deutlich dadurch, dass diejenigen Seitenwände der Zellen, welche radienartig auf das Trichom zulaufen, besonders stark verdickt sind. Freilich findet sich diese Verdickung auch ohne deutlichen Zusammenhang mit den Haaren, doch springt sie hier am meisten in die Augen.

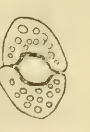
Fig. 3. (150×)

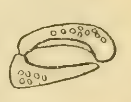
Die Stomatien sind durchschnittlich 80 mm lang, von sehr wechselnder Form (Fig. 4), sodass der grösste Durchmesser bald die Berührungspunkte der beiden Zellen, bald ihre Mitte schneidet, diese Unregelmässigkeit entsteht wohl

durch Zerrungen der Epidermis beim Wachsthum der Frucht. Die Zellen der Spaltöffnungen enthalten stets Amylumkörner, die unter der Spaltöffnung gelegene Athemhöhle ist verhältnissmässig gross, sie erstreckt sich nach unten oft bis in die dritte Zellreihe, noch grösser ist ihre Ausdehnung in seitlicher Richtung unter der Epidermis. Die später zu besprechende unter der Epidermis gelegene Steinzellenschicht tritt unterhalb der Stomatien nicht unerheblich zurück.

Fig. 4. (300×)

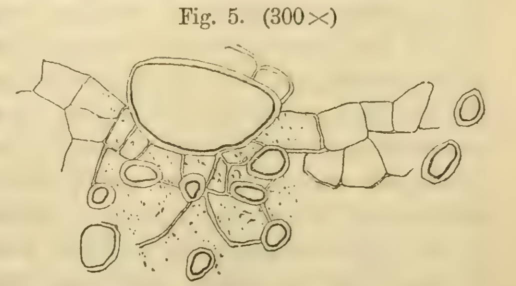






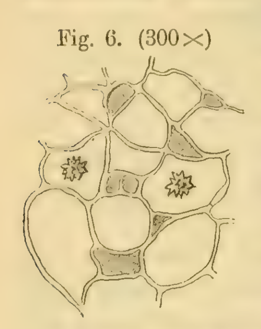
Die Fruchtschale der Walnuss ist, wie der Augenschein zeigt und wie auch in den Beschreibungen der Frucht erwähnt wird, weiss gefleckt. Schon bei geringer Vergrösserung sieht man, dass diese Flecken durchgängig von geringer Ausdehnung, sehr unregelmässig von Gestalt sind (Fig. 1). Ferner erkennt man beim Abtragen dünner Schnitte, dass diese Flecken nicht auf die Epidermis beschränkt sind, sondern auch den unter derselben belegenen Parthien der Fruchtschale angehören. Denn, wenn sie auch nach innen matter werden, so verschwinden sie doch erst unmittelbar über der Sklerenchymschicht. Sie werden hervorgerufen durch eine in Körnchen ausgeschiedene Substanz, deren Reactionen äusserst unbestimmt und fast ausschliesslich negativer Natur sind: sie färbt sich nicht mit Jod, Osmiumsäure, Hanskins Anilin, Millons Reagens, ist unlöslich in Salzsäure, löslich in Alkohol und Aether schon in der Kälte, auf dem Objectträger in Wasser gekocht, fliesst sie in Tropfen zusammen; auf Grund dieser Wahrnehmungen möchte ich die in Rede stehende Substanz als eine wachsartige bezeichnen; freilich ist Pflanzenwachs in der Regel in kaltem Alkohol nicht löslich, indessen sind die unter diesem Namen begriffenen Stoffe so verschiedenartiger Natur, dass die grössere Löslichkeit kein Hinderniss für diese Bezeichnung bilden dürfte. Auf successiven Tangentialschnitten, die bis auf die Sklerenchymschicht fortgeführt werden, erkennt man, dass das Wachs

Fig. 5. (300×)



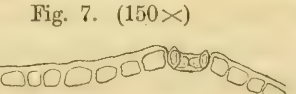
sich in Intercellularräumen ausscheidet, die in den untersten Parthien noch theilweise Luft enthalten, näher der Epidermis werden sie sehr gross (Fig. 5) und hier hat denn das ganze Gewebe eine Umänderung erlitten, indem es sich mit Chlorzinkjod nicht mehr bläut. In den untersten Parthien enthalten die Zellen auch ausnahmsweise viele Drüsen von Kalkoxalat (Fig. 6). Auf der Oberfläche der Epidermis wird ebenfalls Wachs abgeschieden und zwar in Form kurzer Stäbchen (Fig. 2). Die Flecke finden sich nur um und unter Spaltöffnungen, die Oeffnung dieser Spaltöffnungen ist oft durch einen Wachspfropf verstopft (Fig. 1a), sie sind demnach nicht mehr im Stande zu functioniren.

Fig. 6. (300×)



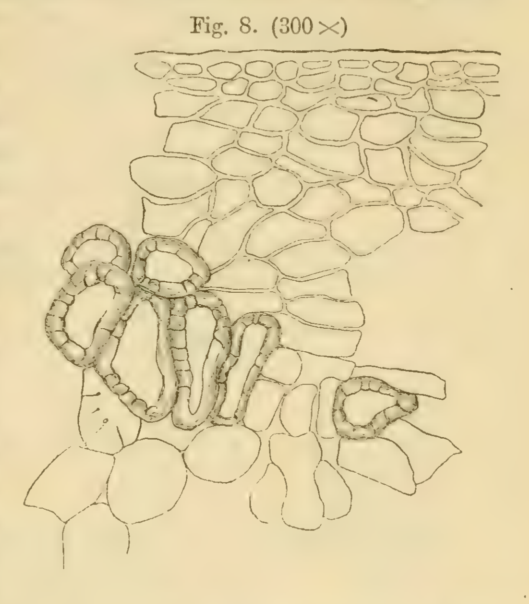
Wir haben es also hier zunächst mit einer Wachsausscheidung auf der Epidermis in kurzen Stäbchen zu thun, was ja überhaupt und zumal auf Früchten nicht zu den Seltenheiten gehört. Das Auffallende des vorliegenden Falles besteht aber darin, dass sich die Wachsausscheidung nicht auf die Epidermis beschränkt, sondern sich (wohl durch Vermittlung der Spaltöffnungen) in tiefere Parthien des Gewebes erstreckt; unmittelbar unter der Epidermis ist die Ausscheidung oft eine so erhebliche, dass sich die Athemhöhle der Spaltöffnung auf zwanzig Zellen im Durchmesser vergrössert und dass diese Höhlung dann mit Wachs erfüllt ist (Fig. 7). In den Fällen, wo die Ausscheidung sich über mehrere Stomatien erstreckt oder, wie man wohl richtiger zu sagen hat, wo sich die Wachsflecken um mehrere Stomatien zu einem grossen Flecken vereinigen, wird auch die Höhlung eine gemeinsame, so dass die Fälle nicht selten sind, wo zwei oder drei Stomatien in eine zusammenhängende Höhle münden. Die Klarstellung dieser Verhältnisse war nicht ganz leicht, da die Wachs enthaltenden Schnitte an diesen Stellen völlig undurchsichtig sind und nur auf die Weise durchsichtig gemacht werden können, dass man das Wachs völlig weglöst und diese Lösung der feinen Körnchen ist eine so schnelle, dass man zu genaueren Studien nicht Zeit behält.

Fig. 7. (150×)



Das Gewebe unter der Epidermis (Fig. 8) besteht aus tangential gestreckten, unverdickten Zellen, auf die eine oft unterbrochene, zwei bis drei Zellen starke Schicht von Steinzellen folgt. Das Gewebe zwischen genannter Schicht und Epidermis ist insofern von sehr wechselnder Stärke, als es, gewöhnlich aus 6 bis 8 Zelllagen bestehend, unter den Stomatien sich erheblich verdickt, resp. die Skleremchymschicht zurücktritt, es wird an diesen Stellen bis zu 20 Lagen stark. Ausser den bereits genannten Stoffen (Wachs und Kalkoxalat)

Fig. 8. (300 ×)



enthält dieses Gewebe reichlich Gerbsäure und Chlorophyll, welches letztere aber auch erheblich weit innerhalb der Sklerenchymschicht zu erkennen ist. Die Zellen der letztgenannten Schicht sind in wechselnder Stärke verdickt und porös, die ganze Schicht, wie erwähnt, oft unterbrochen. Innerhalb der Sklerenchymschicht besteht das Gewebe aus dünnwandigem Parenchym, dessen Zellen anfangs isodiametrisch sind, dann deutlich radiale Streckung annehmen und schliesslich wieder isodiametrisch werden. Dieses Parenchym enthält Fibrovasalstränge, die aus Spiralgefässen und dünnwandigem Parenchym bestehen und die durch zahlreiche Anastomosen verbunden sind. Ausserdem finden sich einzelne oder Gruppen von wenigen schwach verdickten Steinzellen (Fig. 9), die sich um die Gefässbündel oft etwas anhäufen. Liegt es bei der soeben besprochenen Sklerenchymschicht unter der Epidermis auf der Hand, dass dieselbe den Zweck hat, den tiefer gelegenen Parthien Schutz zu gewähren, so lässt sich ein gleicher oder ähnlicher Zweck für die zuletzt genannten vereinzelten Sklerenchymzellen nicht erkennen, auch spricht in ihrer Vertheilung nichts dafür, dass wir in ihnen vielleicht die Reste einer früher ausgedehnteren Sklerose der Nuss-

Fig. 9. (300×)

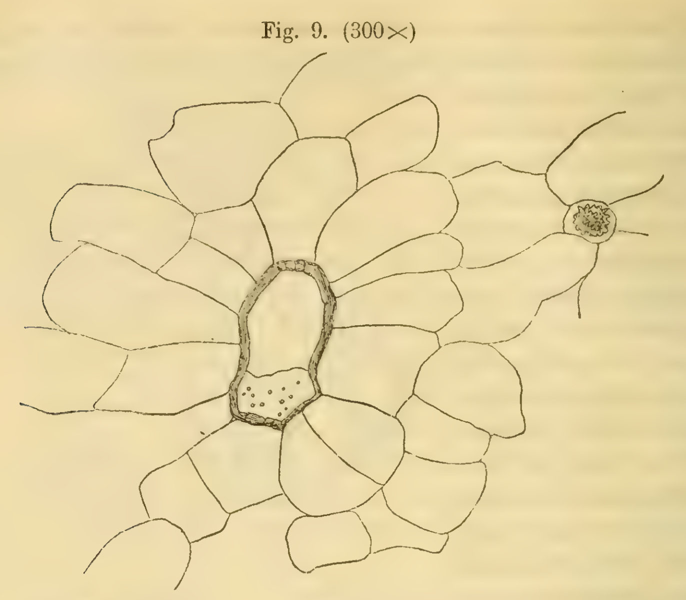
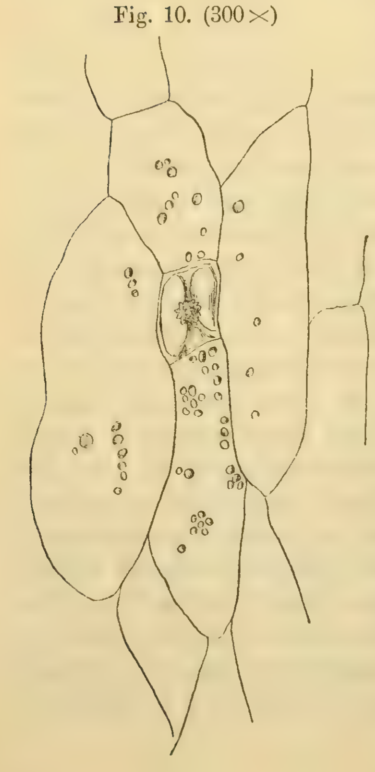


Fig. 10. (300×)

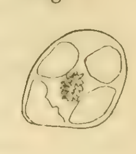


schale zu suchen haben. Dagegen hat es manches Ansprechende, in ihnen (in gewissem Sinne) ein aus dem Stoffwechsel ausgeschiedenes Secret zu suchen (cf. Tschirch, Ber. d. d. bot. Ges. III. p. 75). Neben diesen Sklereiden fallen bei Durchmusterung der Schnitte eine sehr grosse Anzahl von Drusen von oxalsaurem Kalk auf. Bei genauerer Betrachtung erkennt man, dass viele von ihnen (wenn nicht alle) mit einer Cellulosehaut umgeben und durch Cellulosebalken mit der Zellwand verbunden sind (Fig. 10, 11, 12a), dass sie sich also den Rosanoff'schen Krystallen anreihen.[1] Sie kommen durch das ganze Gewebe ziemlich gleichmässig vertheilt vor, häufen sich

1) De Bary, Vergleichende Anatomie pag. 147.

aber besonders unter den besprochenen Wachsausscheidungen und in der Nähe der Gefässbündel. Endlich lassen sich noch Stärkekörnchen von rundlicher Form in nicht grosser Menge nachweissen. Ausserdem tritt die Stärke in Form kleinster Körnchen mit Molecularbewegung in den innersten Parthien des Parenchyms auf, wo dasselbe wieder in die isodiametrische Form übergegangen ist, doch erst in der reifen Schale (Fig. 12b), die sich von der Nuss löst. —

Fig. 11.



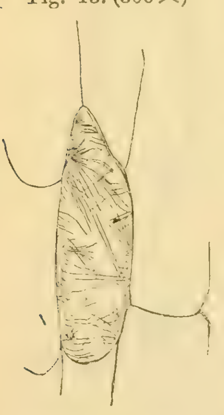
Betrachtet man solche Schalen, die man abgenommen hat, so fällt sofort das mehlige Aussehen der inneren Parthien des Parenchym auf, in weiter vorgeschrittenen Stadien sind diese Parenchymparthien ganz vergangen und die Nuss ist von den allein übrig gebliebenen innersten Gefässsträngen umgeben.

Fig. 12. (300×)

Ueber die Vorgänge beim Aufplatzen und Ablösen der Schale lässt sich mikroskopisch Folgendes erkennen: Die einzelnen Zellen der innersten Parthie des Parenchym trennen sich aus ihrem Verbande und bestreben sich, eine rundliche Gestalt anzunehmen. Indem die früher vorhandenen durch das enge Aneinanderlagern entstandenen Kanten eingezogen werden, wölben sich die

früheren geraden Flächen nach aussen und es entsteht so ein erheblicher Druck, der die Veranlassung zum Aufspringen der Fruchtschale sein dürfte. Dass dieses Aufspringen zunächst in der Richtung der Eingangs erwähnten Furche geschehen muss, liegt auf der Hand, da die Schale hier am dünnsten ist. In den sich lösenden innersten Schichten nun lassen sich concentrisch verlaufende Zelllagen erkennen, die die erwähnten ganz kleinen Stärkekörnchen enthalten. Sie sind so klein, dass sich bei 300facher Vergrösserung auf Zusatz von Jod Anfangs der ganze Zellinhalt blau zu färben scheint und erst bei dem nach einiger Zeit eintretenden Zusammenballen die Körnchen sichtbar werden. Daneben finden sich Zellen, deren Inhalt sich zu einer oder wenigen gelbbraun gefärbten, stark lichtbrechenden Kugeln zusammengezogen hat, die sich mit Osmiumsäure schwarz färben, also wohl aus Oel bestehen (Fig. 12c). Durch mikrochemische Reactionen lassen sich in den Nussschalen sonst noch eine ganze Anzahl von Körpern nachweisen:


Fig. 13. (300×)



Zucker, mit Fehling'scher Lösung nachgewiesen, findet sich im ganzen Parenchym mit Ausnahme der ausserhalb der sklerotischen Schicht belegenen Zone, besonders intensiv wird Kupfer reducirt im Phloëmtheil der Gefässe.

Der Saft des ganzen Gewebes ist von saurer Reaction. Schnitte, etwas an der Luft getrocknet, dann in wenig Lackmustinctur unter dem Mikroskop betrachtet, zeigten durchgängig Röthung, am intensivsten ausserhalb der sklerotischen Schicht.[1]

Ganz besonders sind die unreifen Schalen reich an Gerbstoff, wenn auch anscheinend nach den Jahren verschieden, so glaube ich bemerkt zu haben, dass in dem gegenwärtigen trocknen Jahr die Schalen desselben Baumes lange nicht so energisch auf Gerbstoff reagiren, als im verflossenen Jahre. Ganz besonders reich ist die Parthie ausserhalb des Steinzellenringes und die Parthie um die Gefässbündel, doch ist auch das Parenchym nicht arm daran. Ganz besonders muss es aber auffallen, dass der Gerbstoff in den reifen

1) Kraus, Abh. d. Naturf. Ges. zu Halle, Bd. XVI.

Schalen, die sich von der Frucht lösen, völlig fehlt, gewiss ein Beweis dafür, dass er mindestens in diesem Falle nicht zu den als unbrauchbar aus dem Stoffwechsel ausgeschiedenen und nicht verwendeten Körpern gehört.

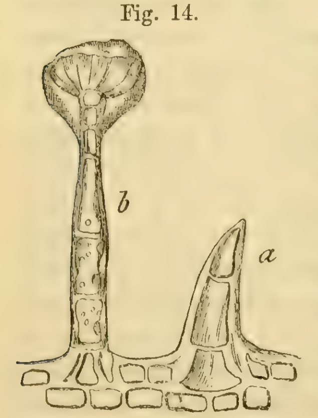
Schliesslich enthalten die Nussschalen einen interessanten Stoff, der, wie Eingangs hervorgehoben, in neuester Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden ist, das Juglon.

Das Juglon ist, wie Mylius nachgewiesen hat, nicht als solches in den unreifen Nussschalen enthalten, sondern als Hydrojuglon, von dem Mylius ein α- und β-Hydrojuglon unterscheidet. Es löst sich in Alkalien mit schön blaurother Farbe, wie schon Vogl (l. c.) zu seiner Nachweisung ein Behandeln der Schnitte mit Ammoniak empfahl. Diese Reaction hat mir keine besonders guten Resultate gegeben, da auch andere Körper, z. B. Gerbstoffe mit Alkalien rothe Färbungen geben. Mylius bediente sich, um das Hydrojuglon zu Juglon zu oxydiren, des Eisenchlorids und erhielt das Juglon dann in feinen Krystallen. Ich habe diese Methode auch versucht und deutliche Krystalle in den Zellen erhalten, doch erschwert die Schwärzung des Präparats durch Gerbstoff die Beobachtung ungemein. Gute Resultate erhielt ich dagegen, wenn ich nicht zu dünne Schnitte längere Zeit in schwacher Lösung von Kaliumbichromat liegen liess. Ich erhielt das Juglon dann ebenfalls in Krystallen und hatte ausserdem den Gerbstoff in Form des bekannten Niederschlags. Es hat sich mir dabei herausgestellt, dass das Hydrojuglon auf die mittleren Parthien des Parenchyms beschränkt ist und dass es hier in Zellen mit gelbem Saft vorkommt, die meist in tangentiale Reihen geordnet sind. Ebenfalls von Mylius wurde nachgewiesen, dass das Juglon in den reifen Schalen nicht mehr als Hydrojuglon, sondern in einer anderen complicirteren Verbindung enthalten ist. Diese Verbindung zerfällt bereits an der Luft und man hat in dem Tropfen, in dem das Präparat liegt, zahlreiche gelbe Krystalle von Juglon, die massiger sind, wie die mit Kaliumbichromat oder Eisenchlorid aus Hydrojuglon erhaltenen. In den Zellen selbst entstehen aus dieser Verbindung keine Krystalle, dagegen erhält man deren in Zellen mit Eisenchlorid, dessen Anwendung wegen der Abwesenheit des Gerbstoffs in den reifen Schalen unbedenklich ist, aus einem Rest unveränderten Hydrojuglons (Fig. 13). — Wie erwähnt, ist in den reifen Schalen keine Gerbsäure enthalten, und es wäre nicht unmöglich, dass sich die Gerbsäure in irgend einer Weise an

der Bildung des Juglons betheiligt, so dass also, wenn nach vollendeter Reife keine neue Gerbsäure mehr gebildet wird, dieselbe schliesslich verschwinden muss. Ich habe für diese Vermuthung einige Beobachtungen vielleicht analoger Fälle anzuführen: Es kommen im Pericarp mancher anderen Früchte (Ceratonia Siliqua, Phoenix dactylifera, Rhamnus catharticus) eigenthümlich gestaltete Inhaltskörper vor, die sich mit Alkalien blau färben, ja bei stärkerer Concentration des Reagens eine blaue Lösung geben, diese selben Körper reagiren auch auf Gerbsäure, doch mit der Modification, dass in unreifen Früchten (wie Flückiger für Ceratonia nachwies) die Reaction auf Gerbsäure deutlich ist, die mit Kali dagegen ausbleibt; und dass andererseits bei reifen Früchten von Phoenix dactylifera die Reaction auf Gerbstoff eine sehr schwache ist. Es ist gewiss nicht unwahrscheinlich, dass in diesen Fällen aus dem Gerbstoff der mit Alkalien blau werdende Körper entsteht und ich halte es für nicht unmöglich, dass die Entstehung des Juglons eine ähnliche ist. [1]

Nach Vollendung des Vorstehenden erhielt ich einige Früchte von Juglans cinerea *L.* und ich gebe zum Schluss einige Eigenthümlichkeiten derselben, die sich bei Juglans regia nicht finden.

Fig. 14.



Die Trichome der Epidermis bestehen 1) aus nicht secernirenden mehrzelligen Haaren mit auffallend starker Zellwand (Fig. 14 a) und 2) aus Drüsenhaaren, so gebaut, wie bei Juglans regia, die nach Sprengung der Cuticula des Köpfchens reichlich Harz ergiessen, welches die klebrige Beschaffenheit der Frucht bedingt (Fig. 14 b). Die Gefässbündel haben nach aussen einen mehr oder weniger starken Belag mit Bastfasern.

Das Parenchym enthält: 1) braune Tropfen, die aus Gerbstoff bestehen, der mit einer Plasmahaut umgeben ist; ich habe solche Tropfen schon

---

1) Vor wenigen Tagen habe ich die genannten beiden Reactionen auch bei den Samen von Vateria indica L. erhalten. Auffallender Weise findet sich der fragliche Körper in den Cotyledonen. Jede Zelle enthält einen Fettklumpen, der in eine structurlose Grundsubstanz, die die Zellwände auskleidet, eingebettet ist. Diese Grundsubstanz ist es, die auf Eisenchlorid und Kalilauge (beim Erwärmen) in der genannten Weise reagirt.

aus der Nahrungsschicht der aleppischen Gallen beschrieben;[1] 2) Sphaerokrystalle, die in Wasser und Salzsäure unlöslich sind, sich mit Jod nicht färben, dagegen in Kali löslich sind, mithin im Allgemeinen die Reactionen der auch sonst häufig in Pflanzen gefundenen Sphaerokrystalle geben. Juglon enthielten die Früchte ebenfalls, da sie unreif waren, doch vermag ich nicht zu sagen, ob die Gerbsäure mit der Reife verschwindet.

Ueber verschiedene Methoden der quantitativen Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd.

Von Dr. Hermann Thoms in Weimar.

Das Wasserstoffsuperoxyd, H^2O^2, gehört zu jenen merkwürdigen Körpern, welche sowohl kräftig oxydirend wirken können, sowie unter geeigneten Verhältnissen Reductionserscheinungen zeigen. Während einerseits Verbindungen wie arsenige Säure, schweflige Säure, salpetrige Säure, phosphorige Säure u. s. w. durch Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds in die höheren Oxydationsstufen übergeführt werden, übt dasselbe auf Körper, welche selbst hoch oxydirt sind und ihren Sauerstoff unter gewissen Bedingungen ganz oder theilweise abgeben können, einen reducirenden Einfluss aus. So werden Mangansuperoxyd zu Manganoxyd, Bleisuperoxyd zu Bleioxyd, ja Argentioxyd und Hydrargyrioxyd zu Silber und Quecksilber reducirt, indem das Wasserstoffsuperoxyd hierbei die Hälfte seines Sauerstoffs verliert und Wasser liefert. Es hat den Anschein, als ob auch hier das physikalische Gesetz von der Abstossung gleichartiger Kräftewirkungen zur Geltung gelangte, d. h. dass zwei hoch oxydirte Körper bei ihrem Zusammentreffen die Oxydationskraft ganz oder theilweise verlieren können. Inwieweit diese Annahme berechtigt ist, werden weitere Versuche lehren, mit denen ich augenblicklich beschäftigt bin. Das Wasserstoffsuperoxyd wenigstens scheint diesem Verhalten vollkommen zu entsprechen, indem es bei hoch oxydirten Körpern Reductionserscheinungen veranlasst. So findet auch beispielsweise bei Einwirkung desselben auf Ferrichlorid oder Hydrargyrichlorid eine langsame Reduction unter Entwicklung von Sauerstoffgas statt, während doch andrerseits die Oxydulsalze durch Wasserstoffsuperoxyd zu Oxydsalzen umgewandelt werden.

---

1) Ber. d. deutsch. bot. Ges. 1885. Bd. III. pag. 146.

Auf diesen Reductions- und Oxydationswirkungen des Wasserstoffsuperoxyds beruhen nun die Bestimmungsmethoden desselben.

Die neuerdings häufigere medicinische Anwendung des Wasserstoffsuperoxyds, namentlich in der Chirurgie, in welche es durch die längere Zeit fortgesetzten Versuche von Péan und Baldy als ausgezeichnetes Antisepticum Eingang gefunden, sowie seine vielfache technische Verwendung haben die Frage nach einfachen Methoden der Werthbestimmung von neuem in Anregung gebracht. Die Ausführung einer solchen Werthbestimmung ist um so nothwendiger, als die wässrige Lösung des Wasserstoffsuperoxyds sehr leicht der Zersetzung unterliegt, ja schon durch erhöhte Temperatur in Wasser und Sauerstoff zerfällt und somit für die verschiedenen Zwecke seiner Anwendung völlig unwirksam wird.

Das von den chemischen Fabriken gelieferte Wasserstoffsuperoxyd stellt eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die zumeist als zehnprocentig bezeichnet wird. Hierunter verstehen die Fabrikanten, dass die Wasserstoffsuperoxydlösung das zehnfache Volum an disponiblem Sauerstoff enthalte. Die Ueberführung dieser Volumprocente Sauerstoff in Gewichtsprocente Wasserstoffsuperoxyd geschieht nach folgender Rechnung:

Ein Liter Sauerstoff wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,4298 g. Demnach würden 100 g Wasserstoffsuperoxydlösung von 10 Volumprocenten an disponiblem Sauerstoff 1,4298 g abgeben können. Da nun nach der Gleichung

$$\underbrace{H^2O^2}_{34} = H^2O + \underset{16}{O}$$

16 Gewichtstheile Sauerstoff 34 Gewichtstheilen H^2O^2 entsprechen, so kommen den 10 Volumprocenten Sauerstoff nach dem Ansatze

$$16 : 34 = 1{,}4298 : x$$

$$x = \frac{34 \times 1{,}4298}{16} = 3{,}0382 \text{ Gewichtstheile } H^2O^2 \text{ gleich,}$$

d. h. eine 10 Volumprocentige Wasserstoffsuperoxydlösung enthält 3,0382 Gewichtsprocente H^2O^2.

Zu den nachfolgend besprochenen Werthbestimmungen von Wasserstoffsuperoxyd brachte ich ein von der chemischen Fabrik Trommsdorff in Erfurt bezogenes Präparat in Anwendung, in welchem 3,17 Gewichtsprocente H^2O^2 garantirt waren. Das Präparat sit eine vollständig klare, farblose Flüssigkeit von herbem Geschmack und dem spec. Gew. 1,015 bei 12° C. —

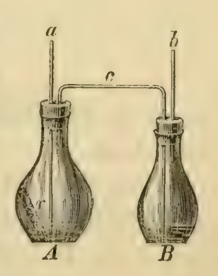
Bisher sind zwei Werthbestimmungen des Wasserstoffsuperoxyds bekannt geworden. Die eine derselben ist von Reiche angegeben und findet sich mitgetheilt im Journal de Pharm. et Chim. 1886. T. 13. p. 249. Diese Methode beruht darauf, dass beim Zusammentreffen von Wasserstoffsuperoxyd mit Braunstein oder Bleisuperoxyd Sauerstoff entbunden wird im Sinne folgender Gleichungen:

$$MnO^2 + H^2O^2 = MnO + H^2O + O^2$$
$$PbO^2 + H^2O^2 = PbO + H^2O + O^2.$$

Verfasser schlägt vor, einen Ueberschuss von Schwefelsäure zum Wasserstoffsuperoxyd zuzusetzen und dann erst mit Braunstein den activen Sauerstoff zu entwickeln. Es wird ein solches Verhältniss geschaffen, wenn man 4—6 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung mit zehnfach verdünnter Schwefelsäure stark sauer macht und sodann 0,5 g Braunstein hinzufügt. Auf diese Weise wird sowohl von letzterem als vom H^2O^2 die Hälfte des in ihnen vorhandenen Sauerstoffs entwickelt. Man kann letzteren auffangen und messen und die Hälfte des Volums als activen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds verrechnen. Zur Ausführung dieser Methode kann der von Squibb empfohlene Apparat zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs sehr wohl Verwendung finden. Bei der Messung des Sauerstoffgases ist auf den Barometerstand, die Temperatur und die dadurch bedingte Tension der Wasserdämpfe natürlich Rücksicht zu nehmen.

Diese Methode hat manche Nachtheile und eignet sich nicht, wenn es darauf ankommt, Wasserstoffsuperoxydlösung schnell auf ihren Gehalt an H^2O^2 zu prüfen. Ich suchte daher diese gasometrische Bestimmung durch eine gewichtsanalytische zu ersetzen und brachte zu dem Zweck den für Kohlensäurebestimmungen gebräuchlichen Apparat nach Fresenius und Will mit Erfolg in Anwendung. Man verfährt in folgender Weise:

In das Gefäss *A* giebt man 5 ccm der zu prüfenden Wasserstoffsuperoxydlösung und senkt in dieselbe das mit grob gepulvertem Braunstein nahezu gefüllte Röhrchen *r* vorsichtig ein, dass sein Inhalt sich nicht mit dem Wasserstoffsuperoxyd mischt. Das Gefäss *B* wird soweit mit conc. Schwefelsäure gefüllt, dass die Verbindungsröhre *c* gut in dieselbe hineinreicht, der Apparat sodann abgetrocknet und gewogen. Nachdem man nun die oben offene Röhre *a* mit einer gut schliessenden Gummihülse versehen, bringt



man die Röhre *b* mit einem Exhaustor in Verbindung und lässt so einige Luftbläschen am Ende der Röhre *c* durch die Schwefelsäure austreten. Hierdurch wird im Gefäss *A* ein luftverdünnter Raum geschaffen; beim Aufhören des Saugens treibt der äussere Luftdruck einen Theil der Schwefelsäure durch die Röhre *c* zum Wasserstoffsuperoxyd. Es ist nicht rathsam, dem letzteren schon vorher Schwefelsäure zuzusetzen, da verdünnte Säure das Gewicht des Apparates unnöthig erhöhen würde und durch die beim Vermischen mit conc. Säure entstehende Temperaturerhöhung eine Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds nahe liegt. Durch geeignete Manipulation bewirkt man eine Mischung des im Röhrchen *r* befindlichen Braunsteinpulvers mit der Schwefelsäure-Wasserstoffsuperoxydlösung, wodurch sogleich eine lebhafte Sauerstoffentwicklung vor sich geht. Das Gas tritt durch die Röhre *c* aus der Schwefelsäure im Gefäss *B* aus, während mitentweichende Feuchtigkeit von der conc. Säure zurückgehalten wird. Die Einwirkung gilt als beendet, sobald die Gasentwicklung aufhört, wozu in der Regel eine halbe Stunde erforderlich ist. Man entfernt nun die Gummihülse von der Röhre *a*, bringt mit der Röhre *b* wiederum den Exhaustor in Verbindung und lässt einige Minuten einen Luftstrom den Apparat passiren, um den in demselben noch vorhandenen Sauerstoff durch atmosphärische Luft zu ersetzen.

Nachdem der Apparat gut abgetrocknet, wird derselbe von neuem gewogen und aus der Gewichtsdifferenz der entwichene Sauerstoff gefunden. Die Hälfte desselben ist als activer Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds zu verrechnen, oder 2 Theile Sauerstoff entsprechen 1 Theil H^2O^2. Da 5 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung zur Anwendung gelangten, so findet man den Gehalt derselben durch den Ansatz:

$$\underbrace{2\,O}_{32} : \underbrace{H^2O^2}_{34} = 20\,O^1 : x$$

$$x = \frac{20\,O^1 \cdot 34}{32} = \frac{O^1 \cdot 85}{4},$$

wenn O^1 die durch den Gewichtsverlust gefundene Menge Sauerstoff bezeichnet.

Ein mit dem von Trommsdorff bezogenen Wasserstoffsuperoxyd ausgeführten zweimal wiederholten Versuch ergab folgende Resultate:

I. 77,142 Gewicht des Apparates vor der Einwirkung.
76,990 Gewicht nach derselben.
0,152

$$x = \frac{0{,}152 \cdot 85}{4} = \underline{3{,}23\ \%\ H^2O^2}$$

II. 74,59
74,439
0,151

$$x = \frac{0{,}151 \cdot 85}{4} = \underline{3{,}209\ \%\ H^2O^2}$$

III. 75,683
75,534
0,149

$$x = \frac{0{,}149 \cdot 85}{4} = \underline{3{,}166\ \%\ H^2O^2}$$

II. Eine zweite Bestimmungsmethode ist von Wislicenus angegeben und besteht darin, dass von der mit 15 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 4) vermischten Wasserstoffsuperoxydlösung 5 ccm mit einer Lösung von Kaliumpermanganat, deren Titre durch $^1/_{10}$ Normaloxalsäure genau festgestellt worden ist, so lange versetzt werden, bis eine bleibende Röthung der Flüssigkeit resultirt. Die Reaction verläuft hierbei nach der Gleichung:

$$5H^2O^2 + 2KMnO^4 + 3H^2SO^4 = K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 8H^2O + 5O^2$$

Zur Ausführung dieser Methode empfehle ich, in folgender Weise zu verfahren:

Man bereitet sich eine $^1/_{10}$ Normaloxalsäure durch Auflösen von 1,26 g völlig reiner und über conc. Schwefelsäure ausgetrockneter Oxalsäure in destillirtem Wasser und Verdünnen auf 100 ccm. Man bringt nun 50 ccm destillirtes Wasser mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 4) zum Kochen und lässt tropfenweise von einer Chamäleonlösung zufliessen, welche auf 100 ccm 0,632 $KMnO^4$ enthält. Man lässt 5 Minuten im Kochen, bis die Rothfärbung nicht mehr verschwindet, fügt sodann 10 ccm der $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäure hinzu und lässt unter Umschütteln von der Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rothfärbung zufliessen. Würden beispielsweise 9,7 ccm Permanganatlösung verbraucht, so ist, da

10 ccm $^1/_{10}$ Normaloxalsäure = 0,126 Oxalsäure

und nach der Formel

$$\underbrace{5\left\{\begin{matrix} CO \cdot OH \\ | \\ CO \cdot OH \end{matrix} + 2H^2O\right\}}_{630} + \underbrace{2KMnO^4}_{316} + 4H^2SO^4$$

$$= 2MnSO^4 + 2KHSO^4 + 18H^2O + 10CO^2$$

0,126 Oxalsäure = 0,0632 $KMnO^4$

in 9,7 ccm Chamäleonlösung = 0,0632 $KMnO^4$ enthalten. Da nun nach der ersten Gleichung 5 Th. Wasserstoffsuperoxyd ($5H^2O^2 = 170$) 2 Theile Kaliumpermanganat ($2KMnO^4 = 316$) zersetzen, so verhalten sich

$$316 : 170 = 0{,}0632 : x$$

$$x = \frac{170 \cdot 0{,}0632}{316} = 0{,}034\ H^2O^2.$$

Man lässt also die Chamäleonlösung, deren Gehalt bekannt ist, zu 1 ccm Wasserstoffsuperoxyd (am besten 10 ccm einer auf das zehnfache verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung), welches mit 10 ccm der verdünnten Schwefelsäure vermischt ist, zufliessen, bis eine dauernde Färbung bleibt. Die Reaction verläuft schon bei gewöhnlicher Temperatur. 1 ccm der Trommsdorff'schen Superoxydlösung entfärbte 9,2 ccm Chamäleonlösung. Die in ersterer enthaltene Menge H^2O^2 findet man durch den Ansatz

$$9{,}7 : 0{,}034 = 9{,}2 : x,$$

in 100 Theilen Superoxydlösung sind demnach enthalten

$$\frac{0{,}034 \cdot 9{,}2 \cdot 100}{9{,}7} = \frac{3{,}4 \cdot 9{,}2}{9{,}7} = \underline{3{,}224\ \%\ H^2O^2}$$

Man findet daher nach dieser Methode die Procentzahl an H^2O^2 nach der Formel

$$\frac{3{,}4\ W}{O},$$

wenn für W die 1 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung entsprechende Anzahl ccm Chamäleonlösung und für O die 10 ccm $^1/_{10}$ Normaloxalsäure entsprechende Anzahl ccm Chamäleonlösung eingesetzt werden.

III. Eine dritte, meines Wissens bisher nicht angewandte Methode der Bestimmung versuchte ich, indem ich schweflige Säure durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd zu Schwefelsäure oxydirte, diese durch Baryumchlorid fällte und von dem gefundenen Baryumsulfat auf H^2O^2 berechnete.

Zu dem Zwecke entwickelte ich schweflige Säure durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Holzkohle, liess das Gemenge von CO^2 und SO^2 durch Waschwasser passiren und leitete sogleich in 5 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung ein, welche auf ca. 50 ccm mit Wasser verdünnt war. Die Flüssigkeit wurde beim Einleiten der schwefligen Säure umgeschüttelt und so lange mit dem Gase gesättigt, bis der stechende Geruch desselben nicht mehr verschwand. Die

Lösung wurde sodann aufgekocht, mit Salzsäure angesäuert und mit Baryumchlorid im Ueberschuss versetzt. Das gesammelte Baryumsulfat wog nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen 1,107 g.

Da sich beim Eintreten schon der ersten Gasblasen in die Wasserstoffsuperoxydlösung eine Trübung bemerkbar machte, so lag es nahe, dass das zur Prüfung vorliegende Trommsdorff'sche Präparat Baryum in Lösung enthielt. Um nicht unrichtige Resultate zu erlangen, musste dieser Gehalt an Baryt berücksichtigt werden. Zu dem Zwecke versetzte ich 50 ccm der bis zum Sieden erhitzten und mit Salzsäure angesäuerten Wasserstoffsuperoxydlösung mit verdünnter Schwefelsäure und bestimmte das gefällte Baryumsulfat, dessen Gewicht nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen 0,032 g betrug. Auf Baryumoxyd berechnet enthielt demnach das Trommsdorff'sche Wasserstoffsuperoxyd einen Gehalt an

$$\overbrace{233}^{BaSO^4} : \overbrace{153}^{BaO} = 0{,}064 : x$$

$$x = \frac{153 \cdot 0{,}064}{233} = \underline{0{,}042\ \%\ BaO.}$$

Von den oben gefundenen 1,107 g $BaSO^4$ müssten daher 0,0032 in Abzug gebracht und nach folgenden Gleichungen verrechnet werden.

$$SO^2 + H^2O^2 = SO^4H^2$$

$$SO^4H^2 + BaCl^2 = BaSO^4 + 2\,HCl$$

also entsprechen

$$\underbrace{BaSO^4}_{233} : \underbrace{H^2O^2}_{34} = (1{,}107 - 0{,}0032) : x$$

$$x = \frac{1{,}1038 \cdot 34}{233} = 0{,}161.$$

Diese Zahl mit 20 multiplicirt ergiebt den Procentgehalt der Wasserstoffsuperoxydlösung an H^2O^2

$$0{,}161 \cdot 20 = \underline{3{,}22\ \%\ H^2O^2.}$$

IV. Eine vierte, und wie ich glaube einfachste Methode suchte ich darauf zu gründen, dass Wasserstoffsuperoxyd aus saurer Kaliumjodidlösung eine entsprechende Menge Jod frei macht, welche durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung bestimmt wird.

Zur Ausführung dieser Methode erwärmt man 0,5 g Jodkalium[1]), 1 g verd. Schwefelsäure (1 + 4) und 50 g Wasser bis auf etwa

1) Dass bei dieser Methode ein völlig jodsäurefreies Salz verwendet werden muss, versteht sich von selbst.

40° C., fügt sodann 0,5 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu (am besten 5 ccm der auf das zehnfache verdünnten Superoxydlösung), überlässt unter öfterem Umschütteln etwa 5 Minuten der Einwirkung und lässt $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung aus einer Bürette bis zur Entfärbung zufliessen. Man erwärmt nochmals bis 40° C., wodurch eine abermalige schwache Bräunung eintreten wird und nimmt auch diese mit Thiosulfatlösung hinweg. Durch ein nochmaliges Erwärmen überzeugt man sich, ob die Zersetzung beendigt ist. Ein stärkeres Erwärmen über 40° hinaus ist zu vermeiden, da so Joddämpfe entweichen. Durch die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Thiosulfatlösung erfährt man den Procentgehalt an H^2O^2 nach folgenden Gleichungen:

$$H^2O^2 + 2\,KJ + SO^4H^2 = K^2SO^4 + 2\,H^2O + 2\,J$$
$$2\,Na^2S^2O^3 + 2\,J = 2\,NaJ + Na^2S^4O^6.$$

Demnach entsprechen

$$2\,Na^2S^2O^3 = 2\,J = H^2O^2$$

und 1 ccm $^1/_{10}$ Thiosulfatlösung ist gleichwerthig 0,0017 H^2O^2.

Da 0,5 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung in Anwendung gekommen, so findet man den Procentgehalt durch Multiplication mit 200 = 0,34 H^2O^2.

Man hat also die Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung, welche zur Bildung des durch 0,5 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung ausgeschiedenen Jods verbraucht werden, mit der Zahl 0,34 zu multipliciren, um den Procentgehalt an H^2O^2 zu finden.

Eine nach dieser Methode dreimal ausgeführte Prüfung des Trommsdorff'schen Präparates ergab folgende Resultate:

1. Verbraucht 9,4 ccm Thiosulfat = Procentgeh. an H^2O^2 9,4 · 0,34 = 3,196 %
2. Verbraucht 9,5 ccm Thiosulfat = Procentgeh. an H^2O^2 9,5 · 0,34 = 3,230 %
3. Verbraucht 9,45 ccm Thiosulfat = Procentgeh. an H^2O^2 9,45 · 0,34 = 3,213 %.

Der mittlere Befund nach dieser Methode war daher 3,213 % H^2O^2.

Stellt man die nach den im Vorhergehenden besprochenen Methoden ausgeführten Analysen der Trommsdorff'schen Wasserstoffsuperoxydlösung zusammen, so ergiebt sich ein Procentgehalt an H^2O^2

nach Methode I. von 3,20 % (mittlerer Befund)
„ „ II. „ 3,224 %
„ „ III. „ 3,23 %
„ „ IV. „ 3,213 % (mittlerer Befund).

Das Ergebniss dieser Analysen ist ein Beweis für die Brauchbarkeit aller hier besprochener Methoden, von denen jedoch die von mir angegebenen I und IV ihrer leichten und schnellen Ausführbarkeit halber den Vorzug verdienen möchten.

Beiträge zur Kenntniss der wichtigsten Opium-Alkaloïde.

III. Ueber eine neue Trennungsmethode der Opium-Alkaloïde.

Von Prof. P. C. Plugge.

In meinen vorigen Beiträgen[1] habe ich das Verhältniss von den Salzen der Opium-Alkaloïde gegen die Alkali-Salze mit organischen Säuren, mehr speciell gegen das Natriumacetat, besprochen.

Den Werth des letztgenannten Stoffes als qualitatives Reagens für Narcotin, Papaverin und Narceïn, sowie seine Brauchbarkeit als Mittel zur quantitativen Bestimmung jener schwachen Opium-Basen, habe ich daselbst durch Ziffern bewiesen.

In diesem dritten Beitrage wünsche ich — mit Benutzung des Natriumacetats und einiger andern, durch besondere Untersuchung erprobten Reagentien — eine neue Trennungsmethode der sechs wichtigsten Opium-Alkaloïde zu beschreiben.

Bis jetzt fehlt eine gute Trennungsmethode dieser wichtigen Opiumbestandtheile, und trotz dem über die Ausschüttelung dieser Basen durch verschiedene Lösungsmittel Bekannten, steht in dieser Hinsicht unsere Kenntniss des Opiums noch weit zurück gegenüber der der Chinaalkaloïde. Bei dem Versuche, diese mangelhafte Kenntniss einigermaassen zu verbessern, habe ich nach neuen Präcipitirungsmitteln gesucht, wodurch die besondern Alkaloïde so rein und zugleich so vollständig wie möglich abgesondert werden.

Als Resultat zahlreicher Versuche gebrauche ich jetzt, bei der Trennung der wichtigsten Opium-Alkaloide: Narcotin, Papaverin, Narceïn, Thebaïn, Codeïn und Morphin folgende Fällungsmittel:

---

1) Dieses Archiv 1886, p. 993 u. 1887 p. 45.

Natriumacetat, Kaliumferricyanid, Natriumsalicylat, Kaliumrhodanid und Ammoniak, von denen ich die Bedeutung und Anwendung hier eingehender erwähnen werde.

a. Präcipitirung des Narcotins und Papaverins.

Hierzu wird das Natriumacetat benutzt. Wie wir schon früher mitgetheilt haben, werden sogar starke Lösungen von Morphin, Codeïn und Thebaïn nicht durch dieses Reagens präcipitirt, auch nicht, wenn sie mit den drei übrigen Alkaloïden in einer gemischten Lösung vorkommen. Narceïn wird durch Natriumacetat nur präcipitirt aus Lösungen, die mehr als $^1/_6$ Procent dieses Alkaloïds enthalten.

Papaverin und Narcotin werden aber noch aus sehr verdünnten Lösungen (1 : 30 000 resp. 1 : 40 000) als freie Alkaloïde abgeschieden.

Die Folge dieser Verhältnisse ist, dass man aus einer gemischten Lösung der sechs Alkaloïde, welche nicht mehr als $^1/_6$ Procent Narceïn enthält, durch ein hinreichendes Quantum Natriumacetat nur das Narcotin und Papaverin fällen kann, während die vier übrigen Basen in der Lösung bleiben. Dass die Scheidung des Narcotins und Papaverins fast vollständig ist, haben wir früher nachgewiesen.

b. Trennung des Narcotins und Papaverins.

Nachdem ich mehrere Mittel versucht hatte, das durch Natriumacetat präcipitirte Gemenge von Narcotin und Papaverin zu trennen, kam mir das Kaliumferricyanid als das geeignetste vor.

Die zwei genannten Alkaloïde sind in der That sehr schwer von einander zu trennen, indem gerade sie in Bezug auf alle versuchten Fällungsmittel die grösste Aehnlichkeit unter den sechs untersuchten Opiumbasen aufweisen.

Auch das Verhältniss des Kaliumferricyanids gegen die Lösungen von Narcotin- und Papaverinsalzen ist insofern gleich, dass beide Solutionen präcipitirt werden, wenn sie mehr als $^1/_4$ Procent Alkaloïd enthalten. Der Unterschied zeigt sich erst bei Lösungen, die nur $^1/_4$ Procent oder weniger Alkaloïd enthalten. Bei dieser Verdünnung wird die Narcotinlösung nicht mehr präcipitirt, während in den Papaverinlösungen (selbst wenn sie nur 1 : 3000 enthalten) noch unmittelbar ein gelbes Präcipitat entsteht. Lösungen von Papaverin, die nur 1 : 4000 enthalten, werden noch präcipitirt, nachdem sie einige Zeit gestanden haben.

Aus dem oben beschriebenen Verhältniss folgt, dass man aus einer gemischten Lösung der zwei Alkaloïde, die nicht mehr als $^1/_4$ Procent Narcotin enthält, durch Kaliumferricyanid nur das Papaverin trennt. Wenn man deshalb das durch CH^3COONa präcipitirte Gemenge von Narcotin und Papaverin in dem gerade hinreichenden Quantum verdünnter Salzsäure löst und die Flüssigkeit dergestalt mit Wasser verdünnt, dass sie nicht mehr als $^1/_4$ Procent Narcotin enthalten kann, so wird man aus dieser Lösung durch $K^6Fe^2Cy^{12}$ nur das Papaverin präcipitiren. Filtrirt man nach 24 Stunden ab, so erhält man ein Filtrat, woraus man durch Ammoniak das Narcotin im reinen Zustande absondern kann und ein Präcipitat, das nur Papaverin als ferridcyanwasserstoffsaure Verbindung enthält.

Um aus der genannten Verbindung das Papaverin im reinen Zustande zu trennen, wird sie mit verdünnter Alkali-Lösung (verdünnte Lösung von NaOH oder NH^3) digirirt, auf ein Filter gebracht, erst mit alkalisch gemachtem und darauf mit reinem Wasser abgewaschen.

Ist das so erhaltene Papaverin noch nicht rein genug, so löst man es noch einmal in verdünnter Salzsäure auf und präcipitirt mit Ammoniak als reines Papaverin.

Dass die Trennung des Papaverins auf diese Weise sehr gut und fast vollständig geschieht, zeigte sich aus ein paar Bestimmungen, wobei ungefähr 98 % des berechneten Quantums erhalten wurden.[1]

Was die Zusammensetzung des Präcipitats betrifft, kann ich hier noch hinzufügen, dass es ein Papaverin-Hydroferricyanid ist von der Formel $(C^{20}H^{21}NO^4)^6, H^6Fe^2Cy^{12}$[2]) und dass also die Reaction durch das folgende Gleichniss ausgedrückt werden kann:

$$\underset{2253}{6(C^{20}H^{21}NO^4, HCl)} + \underset{658,6}{K^6Fe^2Cy^{12}} = 6KCl + \underset{2464}{(C^{20}H^{21}NO^4)^6, H^6Fe^2Cy^{12}}.$$

Der Beweis für die Zusammensetzung der Papaverinverbindung wurde geliefert durch die folgende quantitative Untersuchung.

0,7365 g des sorgfältig bereiteten, anfangs bei 70° und später bei 100° getrockneten, gelben Papaverin-Hydroferricyanids wurde

---

1) Siehe die in den „Beilagen" erwähnten Analysen.

2) In meinen vorigen „Beiträgen" wurde die Zusammensetzung des Papaverins durch $C^{21}H^{21}NO^4$ ausgedrückt. Weswegen ich jetzt, anstatt jener Formel, $C^{20}H^{21}NO^4$ schreibe, werde ich in einer folgenden Mittheilung erklären.

in einem vorher gewogenen Porzellantiegel mit Salpetersäure befeuchtet, darauf erst langsam und alsdann stärker erhitzt. Nachdem ich den erkalteten Rest noch einmal mit Salpetersäure befeuchtet und von neuem stark geglüht hatte, erhielt ich einen Rest von 0,046 g Eisenoxyd. Nach der Berechnung musste 0,7365 g $(C^{20}H^{21}NO^{4})^{6}$, $H^{6}Fe^{2}Cy^{12}$ — 0,04782 g $Fe^{2}O^{3}$ geben.

c. Ausscheidung des Narceïns.

Nach Entfernung des durch Natriumacetat verursachten Präcipitats hat man ein Filtrat, worin sich, ausser Narceïn, Thebaïn, Codeïn und Morphin auch noch ein Theil des überflüssig beigefügten Reagens ($CH^{3}COONa$) befindet.

Um nun aus diesem Filtrat das Narceïn abzuscheiden, ist es hinreichend, die gemischte Lösung auf einem Wasserbade dermaassen einzudunsten, dass der Gehalt an Narceïn der concentrirten Flüssigkeit mehr beträgt als $^1/_6$ Procent. Bei Erkaltung und ruhigem Stehen der concentrirten Flüssigkeit wird dann reines, krystallinisches Narceïn abgesondert und zwar in um so grösserer Quantität, als die Flüssigkeit mehr concentrirt wird. Dass man auf diese Weise, wiewohl nicht vollständig, grosse Quantitäten Narceïn abscheiden kann, haben wir ebenfalls früher (l. c. p. 1012) gezeigt. Das Alkaloïd wird aus der gemischten Lösung direct rein, i. e. zu den Identitätsreactionen auf Narceïn geeignet, abgesondert.

d. Absonderung des Thebaïns.

Um nun aus dem Filtrat des Narceïns, worin ausser Resten des letztgenannten Alkaloïds, noch all das Thebaïn, Codeïn und Morphin gelöst ist, das Thebaïn zu trennen, habe ich eine concentrirte Lösung von Natrium-Salicylat gebraucht. Schon früher habe ich mitgetheilt (l. c. p. 1013), dass selbst in Lösungen, die nur $^1/_{2000}$ Thebaïn enthalten, durch dieses Reagens noch ein Präcipitat entsteht und dass deshalb die Unlöslichkeit des Thebaïn-Salicylats beträchtlich grösser ist als die des von Hesse beschriebenen Thebaïn-Meconats oder -Bitartrats.

Während Codeïn- und Morphinsalze selbst in ihren starken Lösungen durch dieses Reagens nicht präcipitirt werden, gelang es mir (siehe früher l. c. p. 1013) mehr als 91 Procent (als Durchschnitt von drei Bestimmungen 91,56 %) des in der Lösung anwesenden Thebaïns abzusondern.

Um aus dem, nach 24—48 Stunden Stehen abfiltrirten, krystallinischen Thebaïn-Salicylat das Alkaloïd in reinem Zustande zu trennen, braucht man es nur mit ein wenig sehr verdünnter Natronlauge oder Ammoniak zu digeriren und dann auf dem Filter erst mit alkalisch gemachtem und endlich mit reinem Wasser abzuwaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit mit Fe^2Cl^6 keine Salicylsäure-Reaction mehr zeigt. Das zurückgebliebene Alkaloïd kann zu den Identitätsreactionen auf Thebaïn dienen.

Bei meinen früheren Bestimmungen des Thebaïns durch Präcipitirung mit Natrium-Salicylat habe ich, ohne vorhergehende Untersuchung, meine Berechnung nach der wahrscheinlichen Zusammensetzung gemacht: $C^{19}H^{21}NO^3$, $C^6H^4(OH)COOH$. Dass diese Zusammensetzung in der That die richtige ist, habe ich jetzt bewiesen durch eine nähere Untersuchung des sorgfältig bereiteten und bei 100^0 getrockneten Thebaïn-Salicylats: 0,4 g Thebaïn-Salicylat wurden während einiger Zeit mit sehr verdünnter Natronlauge digerirt, danach das Alkaloïd auf ein vorher gewogenes Filter gebracht, mit Wasser abgewaschen bis keine Salicylsäure mehr im herabgelaufenen Waschwasser nachgewiesen werden konnte, endlich getrocknet und gewogen. Gefunden 0,272 g Thebaïn, während die 0,4 g $C^{19}H^{21}NO^3$, $C^6H^4(OH)COOH$ nach Berechnung 0,277 g Thebaïn enthalten.

e. Entfernung der Reste Natrium-Salicylat, Narceïn und Thebaïn.

Die vom präcipitirten Thebaïn-Salicylat abfiltrirte Flüssigkeit enthält, ausser dem Codeïn und Morphin, auch noch Reste der vorigen Präcipitirungsmittel (Natriumacetat und Natrium-Salicylat) nebst Spuren Narceïn und Thebaïn.

Von jenen Stoffen müssen die Salicylsäure, das Narceïn und Thebaïn entfernt werden, bevor die zwei letzten Alkaloïde (Codeïn und Morphin) abgesondert werden können.

Dazu wird zu der fraglichen Flüssigkeit verdünnte Salzsäure gefügt, nach einigem Stehen die getrennte Salicylsäure durch Filtrirung entfernt und endlich das saure, direct in einem Scheidetrichter aufgefangene Filtrat mit Chloroform ausgeschüttelt, um demselben ausser dem noch in Lösung gebliebenen Rest der Salicylsäure auch die Reste Narceïn und Thebaïn zu entziehen.

Codeïn und Morphin gehen nicht oder sehr sporadisch aus der sauern Lösung in das Chloroform über, Salicylsäure, Narceïn und Thebaïn gehen alle drei in die Schüttelungsflüssigkeit

über und können damit von der Codeïn-Morphin-Lösung entfernt werden.

Da man gewöhnlich annimmt, dass Narceïn und Thebaïn sehr mühsam aus der sauern Flüssigkeit ausgeschüttelt werden können, muss ich noch die Aufmerksamkeit darauf richten, dass eben hier die Umstände dem Uebergang in das Chloroform sehr günstig sind.

Denn eine specielle Untersuchung hat mich belehrt, dass die durch freie Salzsäure sauer gemachte Lösung von Thebaïn-Hydrochlorid dem Chloroform geringe, doch deutliche Spuren Alkaloïd abtritt, dass hingegen aus einer derartigen Narceïnlösung nur höchst geringe Spuren übergehen. Fügt man nun aber zu den durch Salzsäure sauer gemachten Flüssigkeiten ein wenig Natriumacetat, sodass die Flüssigkeit jetzt sauer ist durch Essigsäure, und wiederholt man danach die Ausschüttelung mit Chloroform, so wird man bemerken, dass das Alkaloïd viel leichter in das Chloroform übergeht und also ganz ausgeschüttelt werden kann.

In dem hier gemeinten Fall haben wir mit einer Natriumacetat enthaltenden Lösung zu thun, da, wie wir schon bemerkten, diese zu reinigende Flüssigkeit noch Reste Natriumacetat von der ersten Präcipitirung (Narcotin, Papaverin und Narceïn) enthält.

Dass nach der Beifügung von Natriumacetat zu der sauern Lösung von Codeïn oder Morphin der Uebergang des Alkaloïds ebenso unbedeutend ist, wie wenn man die durch HCl sauern Lösungen schüttelt, wird ebenso durch besondere Versuche dargethan.

f. Trennung des Codeins.

Die Flüssigkeit, welche nach all den vorhergehenden Scheidungen übrig geblieben und woraus durch gelinde Erwärmung das Chloroform ausgetrieben ist, enthält nun noch Codeïn und Morphin. Um diese Alkaloïde zu trennen, bediene ich mich des Kaliumrhodanids.

Eine Untersuchung mit Lösungen von reinem Morphin-Hydrochlorid und von reinem Codeïn-Hydrochlorid hatte mich belehrt, dass in den Lösungen des erstgenannten Salzes, selbst wenn sie 4 Procent davon in Lösung enthalten, durch KCNS kein Präcipitat sich bildet. Lösungen von Codeïn-Hydrochlorid werden bei dieser Concentration unmittelbar präcipitirt, aber auch aus den verdünnten Lösungen trennt sich, nach kürzerem oder längerem Stehen, ein schönes krystallisirtes Codeïnhydrorhodanid: [$C^{18}H^{21}NO^3$, HCNS

+ $^{1}/_{2}$ H^2O]. Lösungen von 1 : 200 werden in der Winterkälte schon nach einigen Minuten, Lösungen von $^{1}/_{600}$ noch nach 24—48 Stunden trübe durch abgesonderte Krystalle.

Bei hinreichender Concentrirung der Codeïnlösung kann man in der That das grösste Quantum Codeïn ausscheiden, während das Morphin ganz in Lösung bleibt.[1]

g. Trennung des Morphins.

Das bei der vorigen Scheidung erhaltene Filtrat enthält nun noch, ausser einem geringen Rest Codeïn, die ganze Quantität Morphin. Um schliesslich auch dieses Alkaloïd im reinen Zustande aus der Lösung zu trennen, mischt man dieselbe mit einer geringen Quantität Ammoniak und lässt dies einige Zeit in einem nicht geschlossenen Becherglase stehen. Schon direct oder nach einiger Zeit und je nachdem das überschüssige Ammoniak verdunstet, setzt sich das Morphin im krystallinischen Zustande ab. Der geringe Rest des Codeïns wird bei dieser Reaction in Lösung bleiben und das Morphin ist denn auch nach Abwaschen mit Wasser rein und zu den Identitätsreactionen geeignet.

Wenn man mit sehr geringen Quantitäten Codeïn und Morphin zu thun hat, könnte man diese Alkaloïde aus der auf die sub e beschriebene Weise gereinigten Flüssigkeit, auch auf die folgende Weise trennen. Die sauere Flüssigkeit wird durch Ammoniak alkalisch gemacht und — nachdem man sie einige Zeit in einem Scheidetrichter hat stehen lassen — mit absolutem Chloroform ausgeschüttelt, das wohl Codeïn, nicht aber Morphin aufnimmt. (Nach v. d. Burg ist die Löslichkeit des Morphins in absolutem Chloroform 1 : 15000.) Nachdem man durch wiederholte Ausschüttelungen mit $CHCl^3$ das Codeïn entfernt hat, macht man die übrigbleibende Flüssigkeit schwach sauer durch Beifügung von Salzsäure, erwärmt sie zu 50° bis 60° C., fügt von neuem Ammoniak bis zur alkalischen Reaction hinzu und schüttelt mit einigermaassen erwärmtem Amylalkohol das Morphin aus.

Nach der beschriebenen Methode arbeitend, gelang es mir, aus ca. 70 ccm Lösung, die 0,050 g von jedem der sechs Alkaloïde enthielt, die einzelnen Basen im reinen Zustande und in hinreichender Quantität für die zahlreichen chemischen und einzelnen physiologischen Indentitätsreactionen zu trennen.

Zur bequemeren Uebersicht lasse ich hier noch eine schematische Darstellung der beschriebenen Trennungsmethode folgen, wobei vorausgesetzt wird, dass die Alkaloïde als salzsaure Salze in einer wässerigen Lösung anwesend sind.

---

1) Siehe die „Beilage“.

Narcotin. Papaverin. Narceïn. Thebaïn. Codeïn. Morphin.

Die Lösung wird mit einer hinreichenden Quantität concentrirter Natriumacetat-Lösung gemischt. Nachdem man mindestens 24 Stunden hat stehen lassen, wird abfiltrirt und das Präcipitat mit ein wenig Wasser abgewaschen.

Präcipitat

besteht aus reinem

Narcotin und Papaverin.

Das abgewaschene Präcipitat wird in verdünntem HCl gelöst, diese Lösung dermaassen mit Wasser verdünnt, dass sie höchstens $^1/_{400}$ Narcotin enthält und alsdann gemischt mit einer Lösung von:

$K^6Fe^2Cy^{12}$.

Nach 24 Stunden Stehen wird das Gemenge auf ein Filter gebracht und das Präcipitat mit ein wenig Wasser abgewaschen.

Präcipitat

besteht aus

(Papaverin — $H^6Fe^2Cy^{12}$)

Um aus diesem Präcipitat das Papaverin zu trennen, wird es mit verdünnter Natronlösung digerirt, auf dem Filter abgewaschen, wo nöthig, noch einmal gelöst in HCl und präcipitirt mit NH^3 als reines Papaverin.

Filtrat

enthält das

Narcotin,

das aus dieser Flüssigkeit durch Präcipitirung mit NH^3 und Abwaschung mit Wasser als reines Narcotin abgesondert werden kann.

Filtrat

enthält Narceïn, Thebaïn, Codeïn, Morphin.

Diese Flüssigkeit, die auch noch überflüssiges Natriumacetat gelöst enthält, wird auf dem Wasserbade zu einem kleinen Volumen eingedunstet, und lässt man 24 Stunden stehen, dann wird sie filtrirt und das Präcipitat mit ein wenig Wasser abgewaschen.

Präcipitat

besteht aus

Narceïn,

das direct als reines Alkaloïd aus der Flüssigkeit präcipitirt ist.

Filtrat

enthält ausser noch zurückgebliebenen Spuren Narceïn all das

Thebaïn, Codeïn, Morphin.

Diese Lösung wird mit einer hinreichenden Quantität Natriumsalicylat-Lösung gemischt. Nach 24 Stunden wird das krystallinische Präcipitat auf ein Filter gesammelt und mit wenig Wasser abgewaschen.

Präcipitat.

Thebaïn-Salicylat.

Indem man dieses Präparat auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak abwäscht, bis im Filter durch Fe^2Cl^6 keine Salicylsäure mehr nachgewiesen werden kann, bleibt auf dem Filter zurück reines Thebaïn.

Filtrat

enthält Reste Natrium-Salicylat, Narceïn, Thebaïn und all das

Codeïn, Morphin.

Die Flüssigkeit wird mit HCl angesäuert, nach einigem Stehen die getrennte Salicylsäure abfiltrirt, das saure Filtrat wiederholt mit Chloroform geschüttelt, um die Reste von Salicylsäure, Narceïn und Thebaïn zu entfernen, darnach durch gelinde Erwärmung das $CHCl^3$ ausgetrieben, die Flüssigkeit vorsichtig neutralisirt und endlich gemischt mit KCNS-Lösung, die man 24 Stunden stehen lässt, bevor man sie abfiltrirt.

Präcipitat

besteht aus

(Codeïn — HCNS.)

Filtrat

enthält das

Morphin,

das durch einen geringen Ueberfluss NH^3 präcipitirt wird.

Beilage.

Die beschriebene Trennungsmethode der sechs Opiumalkaloïde kann natürlich, und dann mit den nöthigen Vereinfachungen, auch angewandt werden auf Gemenge von 2, 3 oder mehr jener Basen. In vielen Fällen ist sie dann nicht allein hinreichend zur qualitativen, sondern ebenso zur quantitativen Bestimmung.

Einzelne Beispiele aus meinen zahlreichen Versuchen können zum Beweise davon dienen.

I. Bestimmung des Narcotins nebst Morphin.

1. 10 ccm Lösung enthaltend 0,1354 g Narcotin und 0,11516 g Morphin, gemischt mit 5 ccm 10 procentiger Natriumacetat-Lösung. Präcip. 0,1315 g oder 97,12 Proc. Narcotin.

---

2. 17 ccm Lösung mit 0,23018 g Narcotin und 0,19577 g Morphin, präcip. mit 8 ccm 10 procent. Natriumacetat-Lösung, liefert 0,2300 g oder ca. 100 Proc. Narcotin.

---

3. 20 ccm Lösung mit 0,2708 g Narcotin und 0,2303 g Morphin, präcip. mit 10 ccm Natriumacetat-Lösung, liefert 0,264 g oder 97,5 Proc. Narcotin.

II. Bestimmung des Narcotins nebst mehreren anderen Opium-Basen.

4. 50 ccm Lösung, 0,28612 g Narcotin, 0,1027 g Morphin, 0,1228 g Codeïn und 0,1544 g Thebaïn enthaltend. Durch Natriumacetat präcipitirt: 0,2845 g oder 99,43 Proc. Narcotin.

III. Bestimmung des Papaverins nebst Morphin und andern Opium-Basen.

5. 40 ccm Lösung, 0,28635 g Papaverin und 0,1415 g Morphin enthaltend. Durch Natriumacetat präcipitirt: 0,281 g oder 98,15 Proc. Papaverin.

---

6. 50 ccm Lösung mit 0,3247 g Papaverin, 0,0638 g Morphin, 0,1319 g Codeïn und 0,0915 g Thebaïn. Durch Natriumacetat präcipitirt: 0,315 g oder 97,02 Proc. Papaverin.

Bei den Versuchen 4 und 6 wurden aus dem Filtrat, durch Natriumsalicylat, jedesmal mehr als 90 Proc. von dem anwesenden Thebaïn getrennt.

IV. Bestimmung des Papaverins mit Kaliumferricyanid.

7. Eine Lösung von 0,181 g Papaverin-Hydrochlorid, die nach Berechnung, bei Präcipitirung mit $K^6Fe^2Cy^{12}$, 0,19795 g $(C^{20}H^{21}NO^4)^6$, $H^6Fe^2Cy^{12}$ liefern konnte, gab wesentlich 0,193 g Präcipitat oder 97,5 Proc. der theoretischen Quantität.

---

8. 1,0 g Papaverinhydrochlorid, gelöst in 50 ccm Wasser und präcipitirt mit 0,3 g rothem Blutlaugensalze, in 10 ccm Wasser gelöst, lieferte 1,051 g oder 96,37 Proc. Präcipitat. Das berechnete Quantum Präcipitat betrug 1,091 g. Dieser Unterschied von 0,040 g wurde aber grösstentheils durch unvermeidlichen Verlust bei der Sammlung vom Filter verursacht, das in diesem Fall nicht vorher gewogen war. Dass in der That die Absonderung des Papaverins durch $K^6Fe^2Cy^{12}$ sehr vollständig geschieht, zeigte sich mir aus einer nähern Untersuchung des Filtrats, worin nur höchst unbedeutende Spuren Alkaloïd zurückgeblieben waren.

V. Bestimmung des Thebaïns durch Natriumsalicylat.

Wie wir oben, bei Versuch 6, erwähnt haben, konnte ich aus dem Gemenge von Codeïn, Morphin und Thebaïn mehr als 90 Proc. des letztgenannten Alkaloïds absondern.

VI. Bestimmung des Codeïns mit Kaliumrhodanid.

0,350 g Codeïnhydrochlorid (= 0,2867 g Codeïn) in ca. 50 ccm Wasser gelöst und diese Lösung gemischt mit 5 bis 6 ccm Rhodankalium-Lösung, lieferte nach 24 Stunden Stehen ein gut gebildetes krystallinisches Präcipitat, das bei 100 ° C. getrocknet als $C^{18}H^{21}NO^3$, HCNS in Anschlag gebracht wurde und 0,253 g betrug. Dieses Quantum stimmt also mit 0,203 g oder 73,7 Proc. Codeïn. Das zu einem kleinen Volumen eingedunstete Filtrat und Waschwasser lieferte nach abermaliger 24 Stunden Ruhe noch 0,082 g Codeïn-Hydrorhodanid. Im Ganzen waren also 97,55 Proc. ausgeschieden.

VII. Bestimmung des Codeïns nebst Morphin.

Bei der Absonderung des Codeïns aus der mit Morphin gemischten Lösung zeigt sich, dass man bei nicht zu starker Concentrirung der Flüssigkeit in der That reines Codeïnhydrorhodanid erhält. Wird die Flüssigkeit weiter verdunstet, so krystallisirt auch ein Theil des Morphins mit aus, in dem noch Spuren Codeïn in der Lösung

zurückbleiben. Bei einem Mischungsverhältniss von etwa 3 : 4 Codeïn und Morphin konnte ich zwischen 70 und 80 Proc. reines Codeïn absondern, das krystallinische Präcipitat, das sich nach weiterer Concentrirung absetzte, enthielt aber nebst dem Codeïn stark zunehmende Quantitäten Morphin. Die folgenden Bestimmungen wurden von einem meiner Laboranten, Herrn Orie, verrichtet.

1. 206,43 mg Codeïn und 271 g Morphin in 15 ccm Wasser gelöst und 2 ccm 20 procentiger KCNS-Lösung zugefügt. Nach 24 Stunden gesammelt 250,12 mg Krystalle, i. e. auf Codeïn berechnet 209,42 mg oder 101,14 Proc. Dieses Alkaloïd war also durch Morphin verunreinigt.

2. 223,63 mg Codeïn und 300,9 mg Morphin (als Hydrochloride) gelöst in 25 ccm Wasser, die Lösung gemischt mit 5 ccm 20 procentiger KCNS-Lösung und 24 Stunden stehen gelassen. Gesammelt 240,5 mg Krystalle = 200,86 mg Codeïn oder 89,18 Proc. Bei der Untersuchung auf Morphin zeigt sich die Anwesenheit von Spuren dieses Alkaloïds.

Das Filtrat und Waschwasser zu 15 ccm Lösung eingedunstet und abermals 24 Stunden ruhig hingesetzt, lieferte noch 52,38 mg Krystalle, i. e. auf Codeïn berechnet, noch 43,74 mg oder 19,55 Proc. Diese zuletzt abgesonderten Krystalle enthielten, wie später nachgewiesen wurde, ein grosses Quantum Morphin.

3. 223,63 mg Codeïn und 300,9 mg Morphin, gelöst in 40 ccm Wasser und gemischt mit 5 ccm KCNS-Lösung. Nach 24 Stunden gesammelt 188,4 mg Krystalle = 157,34 mg oder 70,35 Proc. Codeïn. Es zeigte sich, dass das hier getrennte Codeïn in der That reines, morphinfreies Codeïn war.

Das zu einem Volumen von 25 ccm eingedunstete Filtrat und Waschwasser lieferte nach 24 stündigem Stehen noch 77,51 mg Krystalle = 64,67 mg oder 28,93 Proc. Codeïn, i. e. zusammen 99,28 Proc. Auch hier aber ergab es sich, dass das zuletzt getrennte Codeïn morphinhaltend war.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergiebt sich also, dass das KCNS zu einer quantitativen Bestimmung des Codeïns nebst Morphin nicht in Betracht kommen kann, doch es stellt sich dabei ebenso sehr heraus, dass man bei einer richtigen Wahl von der Concentrirung der Lösung mindestens 70 Proc. des Codeïns rein absondern kann, was bei Abwesenheit geeigneter Präcipitationsmittel wenigstens für die qualitative Untersuchung nicht ohne Interesse ist.

VIII. Präcipitirung des Morphins durch Ammoniak.

Es ist hinreichend bekannt, dass die Abscheidung dieses Alkaloïds durch Ammoniak sehr unvollständig und langsam stattfindet. Bei drei Bestimmungen erhielt Herr Orie resp. 65,01, 66,15 und 67,07 Proc. Morphin. Durch Amylalkohol kann man den Rest ausschütteln.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Eine neue Klasse von Salzen des Kobaltoxydes stellte Fr. Kehrmann dar. Bekanntlich lösen sich die Hydrate der Sesquioxyde der Metalle der Eisengruppe und des Aluminiums leicht in wässeriger Oxalsäure und diese Lösungen geben mit den Oxalaten der Alkali- und Erdalkalimetalle sehr gut krystallisirende, leicht lösliche Doppelsalze, von denen diejenigen mit Kalium und Ammon eine isomorphe Gruppe der allgemeinen Formel $K^6M^2(C^2O^4)^6 + 6H^2O$ bilden, worin $M^2 = Al^2$, Fe^2 etc. ist.

Analoge, gut krystallisende Doppelsalze erhielt Verfasser mit dem Kobaltoxyd, während die Darstellung von solchen mit dem Nickeloxyd nicht gelungen ist.

Kalium-Kobaltidoxalat $K^6Co^2(C^2O^4)^6 + 6H^2O$ entsteht neben mehr oder weniger Oxydulsalz, wenn man ein Molecül frisch gefälltes Kobaltoxydhydrat mit etwas mehr als 6 Mol. fein gepulvertem Monokaliumoxalat, etwas feingepulverter Oxalsäure und soviel Wasser kalt vermischt, dass ein dicker Brei entsteht, und das Gemisch 2—3 Wochen sich selbst überlässt. Man filtrirt die so erhaltene tiefgrüne Lösung, nachdem man etwa ausgeschiedene Krystalle durch eben hinreichenden Zusatz von Wasser von 30° in Lösung gebracht hat, und versetzt das Filtrat mit dem gleichen Volumen starken Alkohols, wobei das Salz als grüne Krystallmasse ausfällt. Diese löst man nach dem Abpressen und Verdunsten des Alkohols in möglichst wenig Wasser von 30°, lässt die filtrirte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum verdunsten und erhält so fast schwarze, prachtvoll ausgebildete Krystalle, welche in sehr dünnen Lamellen deutlichen Dichroismus (dunkelblau und smaragdgrün) zeigen.

Durch Behandlung dieses Salzes mit kalt gesättigter Kochsalzlösung werden 3 Atome Kalium durch Natrium ersetzt und es entsteht das in prächtigen Pyramidentetraëdern krystallisirende Salz $K^3Na^3Co^2(C^2O^4)^6 + 6H^2O$. (*Ber. d. d. chem. Ges. 19, 3101.*)

Ueber Kamala berichten A. G. und W. H. Perkin. Durch Ausziehen von Kamala mit Schwefelkohlenstoff, Concentriren des Auszugs auf dem Wasserbade, nochmalige Behandlung des beim Erkalten des concentrirten Auszuges entstehenden Niederschlages mit Schwefelkohlenstoff und schliessliche Umkrystallisation aus Toluol oder Benzol erhielten dieselben einen von ihnen Mallotoxin (von Mallotus Phillipensis = Rottlera tinctoria) genannten Körper in kleinen fleischfarbigen Nadeln, deren Zusammensetzung der Analyse zufolge $C^{11}H^{10}O^3$ oder $C^{18}H^{16}O^5$ ist. Dasselbe ist in Alkalien sehr leicht unter Bildung einer gelbrothen Lösung, aus welcher es von Säuren wieder in seiner ursprünglichen Form abgeschieden wird. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 19, 3109.*)

(Dieses Perkin'sche Mallotoxin ist wahrscheinlich identisch mit dem schon früher von Anderson dargestellten Rottlerin, welches nach dessen Angabe in kleinen, kaum gefärbten Nädelchen krystallisirt und die Formel $C^{11}H^{10}O^3$ besitzt. Anm. d. Ref.)

Ueber einige katalytische Wirkungen berichtet O. Loew. Wenn man eine etwa 15procentige Formaldehydlösung mit dem gleichen Volumen conc. Natronlauge mischt, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine, beim Erhitzen eine äusserst geringe Gasentwickelung statt. Es bilden sich Ameisensäure und Methylalkohol.

Setzt man der Mischung sofort etwas Kupferoxydul zu, so tritt nach 1—2 Minuten eine äusserst heftige Wasserstoffentwickelung ein, während gleichzeitig ameisensaures Natrium gebildet wird nach der Gleichung:

$$CH^2O + NaOH = CHNaO^2 + H^2.$$

Mit keinem andern Metalloxyd konnte Verf. diese Wirkung hervorbringen.

Als katalytische Wirkung führt Loew ferner an, dass Hydroxylamin, welches sich im freien Zustande in verdünnter Lösung nur langsam zersetzt in Stickstoff, Ammoniak und Wasser, diese Zersetzung sehr energisch erfährt, wenn neben etwas Natronlauge noch Platinschwarz zugegen ist. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 144.*)

Die Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Benzol studirten Ch. E. Colby und C. M. Loughlin. Bei der Behandlung von Benzol mit Schwefelsäureanhydrid wird ein Molekul Wasser eliminirt und es entsteht eine Verbindung, welche die Gruppe SO^2 mit 2 Phenylradikalen vereinigt enthält, das Diphenylsulfon:

$$2\,C^6H^6 + SO^3 = \begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\!\!> SO^2 + H^2O.$$

Verf. fanden nun, dass bei der Einwirkung von SO^2 auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium die Reaction analog verläuft und Diphenylsulfoxyd $C^6H^5 \cdot SO \cdot C^6H^5$ gebildet wird.

Auch durch Einwirkung von Thioxylchlorid $SOCl^2$ auf Benzol in Gegenwart von Chloraluminium wird Diphenylsulfoxyd erhalten:

$$2\,C^6H^6 + SOCl^2 = (C^6H^5)^2SO + 2\,HCl.$$

Das Diphenyloxyd krystallisirt aus Ligroin in kleinen weissen Krystallen, schmilzt bei 70—71° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 195.*)

Atomgewicht des Goldes. — Nach den bisherigen Untersuchungen war man ebenso berechtigt, für das Gold den Werth 196, wie 197 oder 198 anzunehmen. G. Krüss hat nun in 30 Bestimmungen nach 5 verschiedenen Methoden das Atomgewicht des Goldes von neuem bestimmt. Aus reinen, nur äusserst wenig differirenden Bestimmungen ergiebt sich das Atomgewicht des Goldes zu 196 · 64. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 205.*)

Sublimirtes Aurichlorid. — G. Krüss setzte pulverförmiges Gold bei höheren Temperaturen der Einwirkung eines trocknen Chlorstromes aus. Bei 150° gingen geringe Mengen von rothbraunen Dämpfen fort, welche sich im kälteren Theile des Rohres als gelbrother Anflug niederschlugen; liess man das Gold auf ca. 140° erwärmt, so hörte die Sublimation schnell auf und die ganze Masse verwandelte sich fast ausschliesslich in rothbraunes Auroaurichlorid. Steigerte man die Hitze auf 180—190°, so zersetzte sich diese, trotzdem permanent Chlor hindurchgeleitet wurde, in zeisiggrünes Aurochlorid und geringe Mengen des flüchtigen Goldchlorides, während die Hauptmasse des bei der Zersetzung des Auroaurichlorides freiwerdenden Chlors als solches entwich. Bei noch höherer Temperatur ging wieder etwas flüchtiges Goldchlorid über, während unverändertes Gold zurückblieb. Das flüchtige Goldchlorid bildet glänzende, rothbraune Nadeln; es bilden sich übrigens nur äusserst geringe Mengen und alles ist reines Aurichlorid $AuCl^3$, ohne die Spur einer Beimengung eines andern Goldchlorides. $AuCl^3$ ist die höchste Chlorirungsstufe des Goldes, wie Au^2O^3 dessen höchste Oxydationsstufe ist. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 211.*)

Wismutsäure. — K. Hasebroch erhielt leicht Wismutsäure durch Oxydation von Wismutoxydhydrat mittelst Wasserstoffhyperoxyd in Gegenwart von Ammoniak. Eine mit käuflichem Wasserstoffhyperoxyd so weit wie

möglich verdünnte Lösung von Bismutum subnitricum in Salpetersäure filtrirte er in eine conc. Ammoniaklösung und fügte von Zeit zu Zeit überschüssiges H^2O^2 hinzu.

Wismutsäure scheidet sich direkt als schön orangegelber Niederschlag aus.

Die Bildung der Wismutsäure durch H^2O^2 erfolgt so ungemein leicht, dass man sie als Reaction auf Wismut benutzen kann. Verdünnt man z. B. einen Tropfen der käuflichen 3procentigen Wasserstoffhyperoxydlösung mit 150 ccm Wasser, macht stark alkalisch und fügt zu einigen ccm dieser Lösung einige Tropfen einer möglichst verdünnten Wismutnitratlösung, so zeigt sich beim Erwärmen sofort die Gelbfärbung des Niederschlages. Es lässt sich also dieser Nachweis leicht als charakteristische Farbenreaction auf Wismut verwenden. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 213.*)

Einige seltenere Produkte der Sodafabrikation. — Technisch-chemische Processe haben vielfach die Bildung von Mineralien und anderen oft schön krystallisirten Verbindungen im Gefolge. So wurden bei Hüttenprocessen Olivin, Augit, Orthoklas, Magneteisen, Rothkupfererz u. a. erzeugt. Prof. Rammelsberg berichtet jetzt über eine Anzahl von Körpern, die beim Leblanc'schen Sodaprocesse in der chemischen Fabrik „Hermannia" zu cShönebeck sich vor und nach gebildet haben.

Eisenglanz. Schön krystallisirter Eisenglanz fand sich an gewissen Stellen der Sulfatöfen und findet in der Zersetzung des flüchtigen Eisenchlorids durch Wasserdampf seine Erklärung. Auch Octaëder von Magneteisen wurden beobachtet.

Kalksilicat. In Blasenräumen überhitzter Rohsodaschmelze wurden kleine, harte, weisse, nadel- und federförmige Krystalle wahrgenommen der Zusammensetzung $Ca^3Si^2O^7 + aq$.

Glauberit, $Na^2SO^4 + CaSO^4$ entsteht zufällig in Feuerzügen, durch welche die vom Rohsodaschmelzofen kommenden Feuergase geleitet werden. In diesen Zügen sammelt sich sowohl mechanisch fortgerissenes Sulfat, als Flugasche an. In letzterer fand sich der Glauberit in weissen, blättrigen Ausscheidungen. (*Journ. prakt. Chem. 35, 97.*)

Das Wasser des Kochbrunnens zu Wiesbaden, welches R. Fresenius 1849 untersucht hatte, hat derselbe jetzt von neuem einer detaillirten und quantitativen Untersuchung unterworfen. Als Resultat derselben ergiebt sich, dass die Menge der Hauptbestandtheile des Kochbrunnens, also der Chloralkalimetalle, wie der Chlorverbindungen überhaupt, sich seit der Zeit so gut wie gar nicht verändert hat, und fast dasselbe gilt von den schwefelsauren alkalischen Erden; dagegen zeigen Kalk und Magnesia, und zwar die Carbonate derselben, eine geringe aber unverkennbare Abnahme, während die Menge der Kieselsäure und auch die des Eisen- und Manganoxyduls eine Zunahme erkennen lässt. Aus der neuen Analyse ergiebt sich ferner, dass der Kochbrunnen einen nicht ganz unbeträchtlichen Gehalt an Chlorlithium enthält, so dass er zu den daran reicheren salinischen Quellen gerechnet werden muss.

Interessant ist auch die Berechnung, wie viel Mineralien der Kochbrunnen — derselbe liefert in 1 Minute 380 l Wasser — im Jahre zu Tage fördert, nämlich:

Chlornatrium . . .	1364142	Kilo
Chlorkalium . . .	36430	„
Chlorlithium . . .	4614	„
Chlorcalcium . . .	125290	„
Calciumsulfat . . .	14476	„
Strontiumsulfat . .	4380	„
Calciumcarbonat . .	53228	„
Magnesiumcarbonat .	35472	„
Ferrocarbonat . . .	1344	„
Kieselsäure	12523	„

Gelöste feste Bestandtheile im Ganzen 1656735.

(*Journ. prakt. Chem. 35, 122.*)

Beiträge zur Chemie des Mangans und des Fluors. — O. T. Christensen stellte eine Reihe von Doppelfluoriden dar.

Chromidfluorkalium, $6 KF \cdot Cr^2 F^6$, wurde dargestellt durch Zusammenschmelzen von trockenem Chromoxydhydrat im Platintiegel mit Fluorkalium und Auslaugen der Masse mit flusssäurehaltigem Wasser, wobei es als grünes krystallinisches Pulver zurückbleibt. Das Salz ist in Wasser so gut wie unlöslich.

Chromidfluorkalium (b) der Formel $4 KF \cdot Cr^2 F^6 + 2 H^2 O$ wird erhalten durch Lösen von Chromoxydhydrat in Flusssäure, Filtriren der abgekühlten Lösung und Fällung des Filtrats mit einer Lösung von reinem Fluorkalium. Beim Umrühren fällt obige Verbindung als schön grünes, ebenfalls fast unlösliches Salz.

Manganidfluorammonium, $4 NH^4 F \cdot Mn^2 F^6$, wird erhalten durch Versetzen einer Lösung von Manganoxyduloxyd in Flusssäure mit einer conc. Lösung von Fluorammonium als rothes, krystallinisches Salz.

Manganidfluornatrium, $4 NaF \cdot Mn^2 F^6$, durch Versetzen einer Lösung von Manganoxyd in Flusssäure mit einer solchen von Fluornatrium und Eindampfen bis zur oberflächlichen Krystallbildung. Beim Erkalten scheidet sich das Manganidfluornatrium als rothes, krystallinisches Salz aus. (*Journ. prakt. Chem. 35, 161.*)

Aconitsäure erhält man nach W. Hentschel am besten auf folgende Weise. 100 g kryst. Citronensäure mit 50 g Wasser und 100 g reiner Schwefelsäure 4 — 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, geben beim Erkalten einen festen Kuchen reiner Aconitsäurekrystalle. Dieselben werden mit rauchender Salzsäure angerührt, auf ein Asbestfilter gebracht und bis zur Entfernung aller Schwefelsäure ausgewaschen. Die Aconitsäure bleibt dann in glänzenden, blendend weissen, vierseitigen Krystallplatten zurück. (*Journ. prakt. Chem. 35, 205.*)

Die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Glukose in neutraler Lösung studirte A. Smolka. Dasselbe erzeugt aus Glukose mit Leichtigkeit einfache Oxydationsprodukte und zwar auf folgende Weise:

1. Bei Anwendung eines Ueberschusses von $KMnO^4$ und in der Kochhitze wird die Glukose vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt; aus dem Kaliumpermanganat entsteht dabei Kaliumhydromanganit:

$$C^6 H^{12} O^6 + 8 KMnO^4 = 2 KH^3 Mn^4 O^{10} + 3 K^2 CO^3 + 3 CO^2 + 3 H^2 O.$$

2. In der Kälte spielt sich bei Anwendung eines Ueberschusses von Permanganat im wesentlichen derselbe Prozess ab, nur ist eine Spur Oxalsäure vorhanden und das Kalium findet sich als Bicarbonat vor:

$$C^6 H^{12} O^6 + 8 KMnO^4 = 2 KH^3 Mn^4 O^{10} + 6 KHCO^3.$$

3. Verringert man successive die Mengen des $KMnO^4$ und lässt es bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Glukoselösung einwirken, so bleibt unveränderter Zucker zurück und es entstehen je nach der Menge des Oxydationsmittels aus der Glukose neben Wasser: Kohlensäure, Oxalsäure und Ameisensäure, oder Oxalsäure und Ameisensäure allein; das $KMnO^4$ selbst wird theils zu MnO^2, theils zu MnO reducirt. (*Monatsh. f. Chem. 8, 1.*)

C. J.

Toxicologisches.

C. Wolff bespricht **Fälle von Strychninvergiftung,** welche zum grösseren Theil in der Zeit von 1881—84 im Berliner forensischen Institute zur Beobachtung gelangt sind, wogegen das analytische Material von Dr. Bischoff in Berlin dem Verf. zur Verfügung gestellt wurde. Die Ergebnisse der chemischen Untersuchung sind folgende:

I. Die sofortige chemische Untersuchung der frischen Leiche ergab in

477 g Magen, Mageninhalt, Darm und Speiseröhre	0,68 g Strychnin
568 g Milz, Leber, Niere, Herz und Blut . . .	0,052 g „
487 g Niere	Nichts

620 g Gehirn	Spur Strychnin
42 g Rückenmark	Nichts.

In Folge der grossen Dosis war der Tod ohne das charakteristischste Symptom der Strychninvergiftung (tetanische Krämpfe) eingetreten.

II. Im Magen und Mageninhalt der frischen Leiche wurde Strychnin nachgewiessen. Zahlen sind nicht angegeben.

III. Leiche „fast frisch". Die chemische Analyse ergab in:

845 g Magen, Mageninhalt, Duodenum u. Oesophagus	0,084 g = 0,01 %
940 g Dünndarm und Inhalt	0,0312 g = 0,0035 %
1500 g Leber	0,0714 g = 0,0047 %
180 g Nieren	0,048 g = 0,026 %
106 g Blut aus dem Magen	Spuren mikroskopischer Krystalle
145 g Herz	Spuren
315 g Hirn und Medull. oblong.	Spuren
13 g Rückenmark	deutliche Spuren (feine Krystalle)
280 g Gesässmuskeln	Nichts.

Die Objecte reagirten meist sauer, theilweise stark sauer; von Interesse ist die Vertheilung des Giftes in den verschiedenen Organen etc., insonderheit der Umstand, dass die Nieren den relativ höchsten Strychningehalt aufweisen.

IV. Bei einer im Auftrage einer Lebensversicherung mehrere Wochen post mortem untersuchten Leiche fanden sich relativ reichliche Mengen krystallinischen Strychnins in folgenden Organen: Gehirn, Leber, Herz, Milz, Rückenmark, Magen, Duodenum, Ileum mit Inhalt, Niere, Blase.

V. In einem ganz ähnlichen Falle fand sich neben einer minimalen Spur Arsen „relativ reichlich" Strychnin in: Magen, Mageninhalt, Speiseröhre, Milz, linken Leberlappen und beiden Nieren.

VI. Die chemische Untersuchung einer frischen Leiche lieferte folgende Resultate:

Object	Reaction	Untersuchte Menge	Befund
Oesophagus, Magen u. Darm mit Inhalt	sauer	397 g	0,0215 g Strychnin
Leber	sauer	319 g	0,0025 g „
Milz	sauer	18,5 g	Spur „
Nieren	sauer	45 g	Spur „
Herzblut	schwach sauer	39 g	Nichts.
Herz	schwach sauer	44 g	Nichts.
Harn u. Harnblase	alkalisch	62 g	Nichts.
Hirn u. Medull. oblong	sauer	663 g	Nichts.
Rückenmark	neutral	28 g	Nichts.
Gesässmuskeln	sauer	58 g	Nichts.

Im Gegensatz zu Fall III (s. o.) findet sich hier in den Nieren nicht nur absolut, sondern auch relativ weniger Strychnin als in der Leber.

VII. Die zur Untersuchung gelangte Leiche war nach ca. 11 Monaten exhumirt worden; nur in Leber und Magen war Strychnin qualitativ nachweisbar, obwohl eine starke Dosis genommen worden war.

VIII. In einer 8 Wochen nach dem Tode exhumirten Leiche fand der erste Experte „ein Alkaloid, welches trotz aller Bemühungen um seine Reindarstellung doch nicht deutlich die chemische Identitätsreaction des Strychnins ergab", physiologisch aber wie Strychnin wirkte. Später wies Dr. Bischoff im Reste der Objecte Strychnin, sowie ein amorphes fixes und ein flüchtiges Leichenalkaloïd nach.

Diesem Berichte über die Wolff'sche Arbeit möchte Ref. noch die kurze Notiz hinzufügen, dass im October v. J. in Halle ein Fall verhandelt

wurde, bei dem Strychnin — in Gestalt von Strychninweizen, welcher in einen Kuchen hineingebacken war — als Abtreibungsmittel eine Rolle spielte. Schaden ist nicht entstanden, da die Bitterkeit des Kuchens vor weiterem Genuss warnte. Der chemische Experte fand im Kuchenreste 30—40 mit Strychninnitrat imprägnirte und vorschriftsmässig gefärbte Weizenkörner mit ca. ½ mg Strychningehalt. Für den angegebenen Zweck wurde das Strychnin von ärztlicher Seite als untauglich erklärt. (*Halle, Inauguraldissertation.*)
G. B.

Vom Auslande.

Die Löslichkeit der Chininsalze hat, wie schon an anderer Stelle bemerkt, Regnauld und Villejean längere Zeit lebhaft beschäftigt und dabei Gelegenheit zu manchen sehr interessanten Beobachtungen geliefert. So fanden z. B. die Genannten, dass sich ein richtiges, normal zusammengesetztes, basisches Chininlactat nur dann bildet, wenn bei der durch Eintragen von Chininhydrat in verdünnte, erwärmte Milchsäure erfolgenden Bereitung die vorhandene Wassermenge mindestens das Doppelte des zur Lösung des entstehenden Chininlactats erforderlichen Quantums beträgt. Sobald die Lösung concentrirter ist, so nimmt sie noch weitere Mengen von Chininhydrat auf, so dass beim Eindampfen eine Mischung von letzterem mit Chininlactat hinterbleibt. Wird jene Lösung von überschüssigem Chininhydrat in concentrirter Lösung von Chininlactat mit Wasser verdünnt, so fällt jener Ueberschuss von ersterem wieder aus.

Etwas ganz Auffallendes ergab sich für die Löslichkeit von Mischungen des Chininsulfats mit dem Sulfate von Cinchonidin. Wenn nämlich eine Mischung beider in heissem Wasser gelöst wird, so scheidet sich beim Erkalten mit dem Chininsulfat eine grössere Menge des Cinchonidinsulfats aus, als der Löslichkeit des letzteren entspricht, so dass der Verdunstungsrückstand des Filtrats erheblich geringer ausfällt, als man erwarten sollte und selbst ein Gehalt von 10 % Cinchonidinsulfat den diesfallsigen Forderungen des Codex gegenüber noch durchschlüpfen würde, da 5 g Filtrat nur 0,0128 g Rückstand geben, während sogar 0,015 erlaubt sind. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 129.*)

Zur Löslichkeit der Chininsalze. — So einfach und leicht Löslichkeitsbestimmungen scheinen mögen, so ist es doch im Allgemeinen mit der Zuverlässigkeit und Genauigkeit der in den Lehrbüchern sich findenden Angaben über die Löslichkeit der Körper noch ziemlich schwach bestellt und daher jede auf gewissenhaften eigenen Versuchen beruhende Bereicherung unserer Kenntnisse in der angedeuteten Richtung mit Befriedigung aufzunehmen, so auch eine Mittheilung von Regnault und Villejean über die Löslichkeit der Chininsalze. Hiernach bedarf zur Lösung je

1	Theil	Hydrobromat	bei 13°	50,36	Theile	Wasser,
1	„	Hydrochlorat	„ 12°	26,36	„	„
1	„	Lactat	„ 15°	9,56	„	„
1	„	Salicylat	„ 15°	880,0	„	„
1	„	Sulfat	„ 15°	680,0	„	„
1	„	Valerianat	„ 16°	38,70	„	„

Sämmtliche Salze sind frei von Wasser gedacht und zwar beziehen sich die Angaben durchweg auf die sogenannten basischen Chininsalze. (*Bull. de thérap. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887. T. XV. p. 110.*)

Chininchromat hat bekanntlich durch die interessanten Untersuchungen von de Vrij über die Prüfung des Handelschininsulfates auf Nebenalkaloïde mittelst Kaliumchromat in jüngster Zeit ein erhöhtes Interesse gewonnen. Nun hat Gallois neuerdings darauf aufmerksam gemacht, dass im Jahre 1862 André im Journal de Pharmacie eine längere Arbeit über die Wirkung der Chromsäure auf Alkaloïde veröffentlichte, worin nicht nur die Chromate

der Chinaalkaloïde mit Ausnahme des Cinchonidinchromats genau beschrieben und besprochen, sondern schon manche der Schwierigkeiten angedeutet sind, welche sich dem Versuche einer Bestimmung von Reinchinin als Chininchromat entgegenstellen würden. Der theilweise reproducirte Aufsatz liefert allerdings den Beweis, dass sich André s. Z. eingehend mit diesen Dingen beschäftigt hat. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887. T. XV. p. 76.*)

Zur Prüfung des Chininsulfats. — Die Pariser Société de Pharmacie hatte im vorigen Jahre eine aus den Herren Jungfleisch, Wurtz, Yvon, Guinochet und Marty bestehende Commission beauftragt, die in den letzten Zeiten so viel umstrittene Prüfungsmethode des Codex für Chininsulfat genau zu studiren. Diese Commission hat in der Sitzung vom 6. Januar ihren Bericht erstattet, dessen Schlussbemerkungen angesichts der lebhaften Debatten über die Prüfung des Chininsulfats, welche seit längerer Zeit die Spalten unserer Fachblätter gefüllt haben, hier wiedergegeben werden sollen. Zunächst aber mögen zum bessern Verständniss die Anforderungen des französischen Codex gegenüber dem Chininsulfat kurz skizzirt sein, soweit sie hier in Betracht kommen.

Der Codex hat die Kerner'sche Prüfungsmethode adoptirt. Er lässt 2 g Chininsulfat mit 20 g warmen Wassers eine halbe Stunde lang in Berührung und giebt zu dem bei 15° erhaltenen Filtrat von 5 ccm obenauf 7 ccm Ammoniakliquor von 0,96 spec. Gew., worauf man durch sanftes Umschwenken die Mischung bewerkstelligt. Die Flüssigkeit soll klar sein und es 24 Stunden lang bleiben. Ferner dürfen 5 ccm des ursprünglichen Filtrats, bei 100° verdunstet, nicht über 15 mg Rückstand hinterlassen.

Die Commission hat nun diese Kerner'sche Prüfung in der verschiedensten Weise modificirt und ihre dabei gesammelten Erfahrungen mitgetheilt.

Hiernach ist die Ammoniakprobe, wenn bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt, wenig empfindlich, wird aber empfindlicher mit schrittweise erhöhter Temperatur. Zwischen 20 und 30° macht sich diese Steigerung der Empfindlichkeit weniger bemerklich, dagegen schreitet sie rasch fort zwischen 50 und 60°, ohne jedoch sämmtliches vorhandene Cinchonidin anzuzeigen. Hierzu würde völlige Auflösung des gesammten zur Prüfung verwendeten Chininsalzes erforderlich, damit aber eine Verdreifachung der Wassermenge verknüpft sein, sodass die Empfindlichkeit der Probe durch die starke Verdünnung der Lösung wieder eine Einbusse erleiden müsste.

Als zweckmässigste Versuchstemperatur sei eine solche von 60° zu betrachten, während Kerner selbst früher 50° empfohlen hatte.

Selbstredend ist die richtige Concentration der Ammoniakflüssigkeit, bei 0,960 spec. Gew. einem Gehalte von 10 Proc. Ammon entsprechend, genau zu beachten und von einer Verwendung der concentrirteren Handelssorten gänzlich abzusehen.

Enthält das Chininsulfat eine zu grosse Menge Cinchonidinsulfat, so ist der Einfluss der Versuchstemperatur ein bedeutender und die genaue Einhaltung derselben erforderlich. Auch muss sofort nach der Filtration die Ammoniakprobe angestellt und deren Ergebniss alsbald beurtheilt werden, da in einem wie im andern Falle Cinchonidin sich ausscheidet und selbst durch einen unverhältnissmässig grossen Ammoniakzusatz nicht mehr zur Lösung gebracht werden kann.

Dagegen ist bei einem ganz oder nahezu reinen Chininsulfat die Temperatur von äusserst geringer Bedeutung, da ein etwa bei höherer Temperatur gelöster Ueberschuss von Chininsulfat sich in dem mit ungelösten Sulfatkrystallen erfüllten Medium bei der der Filtration vorangehenden Abkühlung auf 15° mit Sicherheit wieder ausscheidet. Höchstens kann sich bei einem solchen Präparat, wenn die Temperatur von 80° erreicht wird, etwas neutrales (saures) Sulfat bilden, was sich nicht sowohl durch einen Mehrverbrauch an Ammoniak, als durch einen höheren Verdunstungsrückstand des

Filtrats verräth. Auch kommt es bei einem solchen Chininsulfat nicht in Betracht, innerhalb welcher Zeit die ganze Prüfung durchgeführt wird.

Bei ganz reinem Chininsulfat beträgt der Verbrauch an Ammoniakliquor auf 5 ccm bei 15° gesättigten Filtrats nicht ganz 5 ccm. Die von dem Codex geübte Toleranz, welche einen Verbrauch von 7 ccm gestattet, erscheint der Commission vollauf genügend, weil einen Gehalt von 2 bis 3 Proc. Nebenalkaloïden zugebend.

Was nun endlich den Verdunstungsrückstand von 5 ccm des bei 15° gesättigten Filtrats anbelangt, so wächst derselbe bei mit Cinchonidin verunreinigten Chininsulfate in weit stärkerem Verhältniss, als der Verbrauch an Ammoniakliquor. Da er übrigens bei einem reinen Chininsulfate nur 7 mg beträgt, so ist auch in diesem Punkt die 15 mg gestattende Toleranz des Codex mehr als ausreichend.

Schliesslich erklärt die Commission, dass zwar bei der heutigen Leistungsfähigkeit der Fabrikationstechnik eine nahezu völlige Reinheit des Chininsulfats, als eines therapeutisch hochwichtigen Mittels, nicht nur erstrebenswerth, sondern auch ohne erhebliche Vertheuerung des Produktes erreichbar sei, dass aber vorläufig kein Grund vorliege, von dem Chininsulfat der französischen Apotheken eine höhere Reinheit zu verlangen, als sie der Codex vorschreibe. Es sei vielmehr die Chininprüfung des letzteren in allen Einzelheiten aufrecht zu erhalten mit der einzigen Ausnahme, dass an Stelle der Digestion mit „warmen Wasser", wie der vage Ausdruck des Codex lautet, eine solche „in einem Wasserbade von 60°" zu treten habe.

Wie man sieht, stimmt der Befund und Rath dieser Commission so ziemlich mit einem Vorschlage zur Verbesserung der Kerner'schen Probe überein, welchen Schäfer im Archiv der Pharmacie von 1886 gemacht hat. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887. T. XV. p. 123.*)

Das Studium der Fettsäuren hat Carette zum Gegenstand einer Preisarbeit gewählt und ist dabei zu recht interessanten Resultaten gelangt. Mochte er die Sebacinsäure, bekanntlich schon ein Oxydationsprodukt von Fettsäuren, oder letztere selbst, z. B. die unsere sogenannten Stearinkerzen bildende Mischung von Stearinsäure und Palmitinsäure der oxydirenden Wirkung von Kaliumpermanganat oder von Salpetersäure unterwerfen, stets erhielt er Bernsteinsäure, normale Propylindicarbonsäure und Adipinsäure. Er konnte aber ferner constatiren und das ist vielleicht das Wichtigste in seiner Arbeit, dass die von so vielen Autoren beschriebene Lipinsäure nichts als ein Gemisch von jener Propylindicarbonsäure mit anderen Säuren und daher aus der Reihe der chemischen Körper zu streichen ist. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887. T. XV. p. 125.*)

Ueber zweibasische Phosphate hat Joly Untersuchungen angestellt. Es ist bekannt, dass eine Reihe von in Wasser unlöslichen Phosphaten durch Wechselzersetzung zwischen einem Metallsalz und Binatriumphosphat erhalten werden kann. Je nach der Art jenes Metallsalzes entsteht dabei sofort ein Trimetallphosphat, z. B. von Silber, neben freier Säure, oder das Endprodukt der Reaction ist, wie bei Calcium, Strontium, Baryum, ein krystallinisches Bimetallphosphat. Im ersten Augenblick allerdings entsteht auch hier bei hinreichender Verdünnung der Lösungen ein gelatinöser Niederschlag von der annähernden Zusammensetzung eines Trimetallphosphats, während die Flüssigkeit gegen Lackmus sauer, gegen Methylorange neutral reagirt, also ein Monometallphosphat enthält. Zwischen letzterem und dem präcipitirten Trimetallphosphat findet aber nun zur Herstellung eines stabilen chemischen Gleichgewichtszustandes eine Wechselwirkung statt, deren Endresultat eben die Bildung des erwähnten krystallinischen Bimetallphosphates ist. Die Geschwindigkeit, mit welcher die zweite Reaction der ersten folgt, hängt wesentlich von dem Grade der Verdünnung der Lösungen ab. Die Arseniate verhalten sich in der angedeuteten Richtung den Phosphaten durchaus ähnlich. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887. T. XV. p. 93.*)

Eine Zinnoxydverbindung mit Schwefelsäure wird erhalten, wenn man nach Ditte gallertartige Zinnsäure, wie sie beim Zersetzen von Zinnchlorid mit einem Alkali erhalten wird, oder auch die pulverförmige Metazinnsäure, welche bekanntlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn entsteht, in heisser, mässig verdünnter Schwefelsäure auflöst. Nachdem man durch Kochen diese Lösung stark eingeengt hat, so krystallisirt beim Erkalten die Verbindung $SnO^2, 2H^2SO^4$ bald in Prismen, bald in Tafeln, welche an der Luft zerfliessen und durch viel Wasser unter Abscheidung von Zinnoxyd zersetzt werden, während Aether sie nicht verändert, Weingeist sie aber wieder unter Entziehung der Schwefelsäure zerstört. (*Ac. d. sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 287.*)

Die Wirkung von Metalloiden auf Silber- und Kupfernitrat ist von Senderens studirt worden. Schwefel wirkt auf die Lösungen der genannten Salze bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, bei 100° schneller ein, nach der Gleichung: $6AgNO^3 + 4S = 3Ag^2 + SO^3 + 3N^2O^5$. Verhältnissmässig rasch verläuft die Reaction bei Anwendung von gepulvertem Selen, weniger schnell unter Entstehung der entsprechenden Producte mit Tellur. Letzteres allein wirkt auf Kupfernitrat, während Schwefel und Selen diesem Salz gegenüber inactiv bleiben. Dass rother Phosphor Silbernitratlösungen unter Bildung von Phosphorsilber zersetzt, ist bekannt. Zwischen beiden kann jedoch die Reaction auch verlaufen nach der Gleichung: $10AgNO^3 + 2P = 10Ag + P^2O^5 + 5N^2O^5$. Dagegen erfolgt stets die Bildung von Phosphorkupfer, denn: $5Cu(NO^3)^2 + 6P = Cu^5P^4 + P^2O^5 + 5N^2O^5$. Bei Verwendung von Arsen tritt folgende Wechselwirkung ein: $6AgNO^3 + 2As = 6Ag + As^2O^3 + 3N^2O^5$, und endlich reagiren Jod und Silbernitrat, wie nachstehend: $10AgNO^3 + 12J = 10AgJ + J^2O^5 + 5N^2O^5$. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 289.*)

Die Säuren von Titan, Niob, Tantal und Zinn können nach Levy in folgender Weise erkannt werden. Die betreffende Substanz, welche wohl durch vorausgegangene Behandlung mit Salpetersäure erhalten wurde, wird zunächst von den etwa noch vorhandenen Spuren der letzteren durch Glühen mit Ammoncarbonat befreit. Dann werden einige Milligramme Morphin mit mehreren Tropfen concentrirter Schwefelsäure angerührt und einige Körnchen der geglühten Substanz beigemischt. Eintretende carminrothe Färbung zeigt Titansäure an. Mit einer zweiten Probe wird ebenso verfahren, jedoch anstatt Morphin Codeïn benutzt. Entstehende Malvenfarbe verräth Niobsäure. Sodann wird bei einem dritten Versuch statt jener Alkaloïde Resorcin verwendet und so bei Anwesenheit von Tantalsäure eine violette Amethystfarbe erhalten, an deren Stelle Grün auftritt, wenn neben der Tantalsäure erhebliche Mengen der vorgenannten beiden anderen Säuren vorhanden sind. Endlich zieht man α-Naphtol in Gebrauch und erhält dann bei Gegenwart von Zinnsäure gleichfalls eine Amethystfarbe. Selbstverständlich kann diese Methode auch umgekehrt zum Nachweis der genannten Alkaloïde und Phenolderivate dienen, wenn jene Metallsäuren zur Hand sind. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 70.*)

Bei der Schiessbaumwolle-Fabrikation werden die ausgenützten Säuremischungen nach Angabe von Allary wenigstens in Frankreich nicht ohne weiteres beseitigt, sondern vielmehr wieder auf Salpetersäure verarbeitet, indem man Natronsalpeter mit ihnen der Destillation unterwirft. Die überhaupt noch vorhanden gewesene Salpetersäure einerseits geht zunächst über, während die damit gemischt gewesene Schwefelsäure eine entsprechende Menge Salpeter zersetzt und dadurch ein weiteres Quantum Salpetersäure liefert. (*Soc. chim. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 286.*)

Russisches Petroleum sollte nach bisherigen Angaben andere, einer ganz verschiedenen Reihe angehörige, Kohlenwasserstoffe enthalten, als das

amerikanische Erdöl. Nun hat aber Le Bel gezeigt, dass dem nicht so ist, sondern dass hier wie dort die Hauptmasse des Oels durch einen zwischen 30—35° übergehenden Kohlenwasserstoff von 0,635 spec. Gew. gebildet wird, und sogar auch die zwischen 35 und 60° übergehenden, also die allein für Beleuchtungszwecke in Betracht kommenden Antheile keine Differenzen zwischen russischem und amerikanischem Oele erkennen lassen, sondern in beiden Fällen als Benzinhydrüre aufzufassen sind. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 160.*)

Ueber die Saccharification der Amylumgranulose durch Speichelferment hat Bourquelot Versuche angestellt, deren Ergebniss sich dahin zusammenfassen lässt, dass unter allen Umständen eine Hydratation der Granulose vorausgehen muss, bevor es zur Saccharification kommen kann. Lässt man Wasser und Speichel gleichzeitig bei der Temperatur von 53°, bei welcher bekanntlich die Hydratation der Granulose beginnt, auf Stärkemehl wirken, so erfolgt die Saccharification unter sonst gleichen Umständen rascher, als wenn man jene beiden Agentien successive wirken lässt. Bei 58° ist die Wirkung in beiden Fällen die gleich rasche und bei höherer Temperatur sogar langsamer im Falle gleichzeitiger, als in demjenigen successiver Behandlung, da jetzt eine allmähliche, bei 71° vollständig werdende Zerstörung der Speicheldiastase eintritt. (*Soc. de Biolog. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 172.*)

Die Zusammensetzung der Stärkemehlkörner ist von Bourquelot studirt worden unter Zuhülfenahme von Speichelferment, welches bei verschiedenen Temperaturen und während verschieden langer Dauer einwirkte. Durch die hierbei erhaltenen Resultate scheint die Annahme gerechtfertigt, dass nicht, wie man bisher annahm, das Stärkemehl aus einer oder zwei chemischen Verbindungen, der sog. Granulose und Amylose, zusammengesetzt ist, sondern aus einer viel grösseren Anzahl von Kohlehydraten. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p .237.*)

Stärkemehl mit Salpetersäure erwärmt liefert bekanntlich verschiedene gasförmige Produkte. Dieselben sind von Campari neuerdings wieder genau untersucht worden, wobei sich herausstellte, dass sich auch Cyanwasserstoffsäure in dem betreffenden erhaltenen Gasgemenge befindet, welches letztere in der Hauptsache aus Kohlensäureanhydrid, Stickoxyd und Untersalpetersäure besteht, dabei auch Spuren freien Cyans neben der Cyanwasserstoffsäure enthaltend. (*Annali di Chim. et Farmacol. 1877, Febbr., p. 65.*)

Der Asparaginmodificationen giebt es bekanntlich zwei, die gewöhnliche linksdrehende und die süssschmeckende rechtsdrehende. Nun hat Piutti gezeigt, dass die beiden Asparagine ineinander übergeführt werden können. Wenn man nämlich eines der beiden Asparagine zu Asparaginsäure oxydirt, hieraus Asparaginsäureäthylester bereitet und diesen mit Ammoniak behandelt, so erhält man unter allen Umständen ein Gemenge der beiden Asparagine, wenngleich der Asparaginsäureäthylester optisch inactiv war. Für die Asparaginsäure hat sich ein ähnliches Verhältniss herausgestellt, wie für die Weinsäure, auch hier besitzen wir eine rechtsdrehende und eine linksdrehende Modification, durch deren Zusammentreten eine dritte inactive Sorte entsteht. Etwas Aehnliches hat bekanntlich jüngst Ladenburg bezüglich der Coniinbasen festgestellt. Zu bemerken ist besonders, dass alle diese Umsetzungen ohne die Dazwischenkunft einer biologischen Thätigkeit, eines organisirten Fermentes stattfinden. (*L'Orosi, 1887, Gennaia, pag. 1.*)

Microben in Alkaloidlösungen sind eine unerwünschte Erscheinung nicht allein wegen des daraus folgenden Trübwerdens, sondern auch mit Rücksicht auf die Möglichkeit einer mit ihrer Vermehrung Hand in Hand gehenden Veränderung der wirksamen Substanz. Die Vermehrung dieser

Microorganismen erfolgt in diesen Lösungen selbst nur durch Theilung und Bildung von Pseudosporen und es bedarf nach Soubeiran zu ihrer normalen Entwicklung und Sporenbildung der Verbringung in eine andere Nährflüssigkeit, wo sie dann in der Regel als Mucor Mucedo, Aspergillus glaucus und Pennicillium glaucum erkannt werden. Zur Verhütung dieser Microorganismenbildung empfiehlt Stuart an Stelle der sonst wohl benutzten Borsäure und Salicylsäure nunmehr Camphor und zwar im Verhältniss von 1 : 2000 mit Ausnahme der Atropinlösungen, für welche gesättigtes Camphorwasser verwendet werden soll. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 69.*)

Zur Werthbestimmung des Opiums haben neuerdings auch Adrian und Gallois einen Beitrag geliefert. Dieselben verwenden nicht trockenes Opium, sondern die Handelswaare, von der sie eine ausreichende Menge durch kräftiges Durchstossen möglichst homogen machen, um dann in einer Menge von 5 g den im zu verwendenden Auszugsmittel unlöslichen Antheil und in einer weiteren Menge von 50 g den Morphiumgehalt zu bestimmen.

Jene ersten 5 g werden mit 50 g 70procentigem Weingeist sorgfältig angerieben und 12 Stunden damit in Berührung gelassen, worauf man das Ganze auf ein tarirtes Filter wirft und hier mit Weingeist von gleicher Stärke bis zur vollständigen Erschöpfung auswäscht, um endlich nach dem Trocknen durch Wägung die Menge der noch vorhandenen unlöslichen Substanz direct und hieraus indirect durch Rechnung den Gehalt des Opiums an löslicher Substanz inclusive Wasser zu finden.

Hieraus berechnet sich denn weiter leicht diejenige Menge von dem hier angewendeten Extractionsmittel, welche man auf die weiteren 50 g Opium zu bringen hat, damit dessen unlösliche Substanz sich in einer Extractionsflüssigkeit von genau 250 g befindet. Man bringt die hierzu erforderliche Menge von 70procentigem Weingeist auf die in einem mit eingeriebenem Stöpsel versehenen, zuvor genau tarirten Glase befindlichen 50 g Opium und lässt dann die Mischung unter öfterem Umschütteln so lange bei 25 bis 30° stehen, bis das Opium vollständig zerfallen ist, worauf man 12 Stunden lang erkalten lässt, einen etwa stattgehabten Gewichtsverlust durch Zusatz von gleichstarkem Weingeist ausgleicht und filtrirt. Von der so erhaltenen Tinctur repräsentiren also 200 g genau den löslichen Antheil von 40 g Opium.

Man fällt nun mit Ammoniak vollständig aus, wäscht den nach 36 Stunden gesammelten Niederschlag mit 40procentigem Weingeist, behandelt ihn dann mit Chloroform und trocknet aufs Neue, worauf die Wägung den Morphingehalt ergiebt.

Angenommen jene ersten 5 g Opium hätten einen unlöslichen Rückstand von 1,3 g, also von 26 Procent ergeben, so würden die der Morphiumbestimmung unterworfenen 50 g Opium 37 g lösliche Substanz inclusive Wassergehalt enthalten müssen, folglich musste man 213 g Weingeist zur Extraction jener 50 g Opium verwenden und wenn nun 200 g der dabei erzielten Tinctur, entsprechend 40 g Opium, 4,80 g Morphin bei der oben beschriebenen Behandlung lieferten, so enthielt das Opium hiervon 12 Procent.

(Anm. d. Ref. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass die jüngste klassische Arbeit von Dieterich den Autoren vorstehender Publication noch nicht bekannt gewesen sein kann.) (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 193.*)

Kirschlorbeerwasser empfiehlt Lalieu künstlich zu bereiten von 1,10 g ätherischem Kirschlorbeeröl in 989 g destillirten Wassers und Zusetzen von 10 g einer Flüssigkeit, welche man erhält durch Lösen von 5 g Cyankalium in 15 g Wasser und Hinzufügen einer Mischung von 5 g Schwefelsäure mit 10 g Wasser. Die nach längerem Stehen von dem ausgeschiedenen Kaliumsulfat klar abgegossene Flüssigkeit enthält 5,5 Proc. Blausäure, 2 Proc. freie Schwefelsäure, 9 Proc. Kaliumsulfat und 83 Proc. Wasser. Durch die freie Schwefelsäure soll in Folge der Zersetzung sich etwa bildenden Cyanammo-

niums die Haltbarkeit des künstlichen Kirschlorbeerwassers, welches nach der hier in Betracht kommenden belgischen Pharmacopöe nur 0,5 g Blausäure im Kilogramm enthält, erhöht werden. Von diesem Artefact, sowie von einem rite bereiteten Kirschlorbeerwasser entfärben 100 g ebensoviel Kaliumpermanganat, wie 2,25 g Oxalsäure, und soll in dieser Weise der richtige Oelgehalt constatirt werden.

(Referent kann die Bemerkung nicht unterdrücken, dass dieser ganze Vorschlag ein ziemlich verfehlter Gedanke ist.)

Eau de Rabel (vergl. Bd. 221 S. 941) ist eine unserer Mixtura sulfurica acida ähnliche, übrigens durch einen Zusatz rothgefärbte Mischung. Gautheraud hat nun durch Versuche festgestellt, dass die Aetherification in der Flüssigkeit alsbald nach der Mischung beginnt, nach etwa 3 Monaten ein etwas über 7 Procent der Schwefelsäure verbrauchendes Maximum erreicht, ziemlich lange auf diesem Stande bleibt, um endlich wieder eine, wenn auch nicht weit reichende retrograde Bewegung anzunehmen. Der Process der Bildung von Aetherschwefelsäure verläuft viel rascher bei Sommertemperatur, als im Winter, übrigens wurde bei Anstellung der Versuche Sorge dafür getragen, dass die Temperatur 25° nie überschritt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 138.*)

Ueber die Wirkung des Digitalins hat Lafon eine Studie veröffentlicht. Hiernach findet die Absorption dieses Giftes durch den Organismus relativ langsam statt. Dasselbe wird niemals als solches durch die Nieren ausgeschieden. Eine Localisation in bestimmten Organen findet so wenig statt, wie eine Anhäufung überhaupt. Im Verdauungstractus wird das Digitalin nicht wesentlich verändert, sondern erst in der Blutbahn, und zwar, wie es scheint, durch ein oxydirendes Agens. Im Allgemeinen zeigt sich das Digitalin gegen physikalische und chemische Agentien, gegen Fermente und Fäulniss, ziemlich widerstandsfähig. (*Ann. d'hyg. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 96.*)

Die Zinkbestimmung in dem Zinkpulver des Handels lässt sich bequem ausführen, wenn man sich zunächst durch Auflösen von 12,519 g mittelst Glühen aus dem Nitrat erhaltenem Kupferoxyd in einem schwachen Ueberschuss warmer Salzsäure und Verdünnung zu einem Liter eine Flüssigkeit darstellt, welche im Cubikcentimeter genau 0,01 g metallisches Kupfer enthält. Von dieser Lösung werden nun nach Weil 50 ccm am besten in einer Platinschale mit soviel Ammon versetzt, dass gerade eine leichte Trübung entsteht, worauf man 0,4 g des zu untersuchenden Zinkpulvers einträgt und öfters mit einem Platindraht umrührt. Schon nach 10 Minuten ist die dem vorhandenen metallischen Zink entsprechende Kupfermenge ausgefällt, worauf man mit etwas Essigsäure wieder aufhellt und die Flüssigkeit auf genau 200 ccm verdünnt. Nach erfolgtem Absetzen wird in 10 ccm derselben durch eine Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt und Wirkungswerth die Menge des noch gelösten Kupfersalzes bestimmt und aus diesem Rest die Menge des ausgefällten Kupfers, daraus aber wieder die vorhanden gewesene Zinkmenge berechnet. Eine so untersuchte Probe Zinkpulver ergab 65,3 Procent metallisches Zink. (*Ac. d. sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 221.*)

Die Camphole aus Bernstein, Krapp, Valeriana, N'gai sind nach Haller chemisch vollkommen identisch mit dem Borneocamphol und ebensowenig sind die daraus gewonnenen Camphorsäure und der Monobromcamphor chemisch irgendwie von einander zu unterscheiden, wenngleich jene einzelnen Camphole in verschiedener Richtung ablenkend auf das polarisirte Licht wirken. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 292.*)

Subcutane Injectionen mit Vaselin sind in jüngster Zeit von einer Anzahl französischer Aerzte in Gebrauch gezogen worden, da sich das flüs-

sige Vaselin, also wohl ein unserem Paraffinum liquidum entsprechendes Produkt, als Vehikel vorzüglich eignen soll, um besonders eine Reihe werthvoller antiseptischer Mittel auf dem bezeichneten Wege und ohne unangenehme Reizerscheinungen in den Körper zu bringen. So werden nach Dujardin-Beaumetz Jodoform, Jodol, Menthol, Eucalyptol, Thymol und Schwefelkohlenstoff dem Organismus zugeführt und zwar meist in 1 procentiger, Eucalyptol dagegen in 20 procentiger Lösung. Ueber die erzielten und erzielbaren Heilerfolge gehen allerdings die Meinungen der Aerzte noch sehr auseinander. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 299.*)

Die Untersuchungen über die Milch, welche Lajoux mit einem grossen Zahlenmaterial belegt in Brochürenform erscheinen liess, führen zu den zwei folgenden Schlüssen. Eine Milch, welche weniger als 3 Procent Albuminstoffe enthält, ist unbedingt zurückzuweisen, und eine solche, in welcher sich von jenen Körpern mehr als 4 Procent befinden, rechtfertigt die Annahme, dass dieselbe von einer kranken Kuh stamme. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 294.*)

Ueber die Immunität bei Infectionskrankheiten hat Straus eine zusammenstellende Studie von interessantem Inhalt veröffentlicht. Man beobachtet hiernach Immunitäten, die sich erstrecken auf ganze Arten, auf bestimmte Rassen oder endlich auf einzelne Individuen. So kommen Syphilis und Typhus nur beim Menschen vor, während z. B. Tollwuth und Tuberculose eine Reihe von Arten befallen. Innerhalb der Gattung Mensch zeigt bekanntlich die äthiopische Rasse eine auffallende Immunität gegen gelbes Fieber und unter den Schafen die algerische Rasse eine solche gegen Anthrax. Endlich verschafft innerhalb einer Rasse wieder das höhere Alter vielfach eine bedeutende Immunität, und dass endlich auch unter gleichalterigen Individuen einzelnen eine hohe Immunität zukommt, lehren ja die vielen negativen Impfversuche mit überraschender Deutlichkeit.

Am allerinteressantesten aber ist die Thatsache, dass das Befallengewesensein bei mehreren Infectionskrankheiten eine entschiedene, bald länger, bald kürzer dauernde Immunität gegen die nämliche Krankheit gewährt, ein Umstand, aus dem sich das ganze Impfwesen entwickelt hat. Bei anderen Infectionskrankheiten, wie z. B. Tuberkulose, Pneumonie, Erysipelas, existirt eine solche Immunität nicht, dagegen ist sie entschieden, wenn auch in verschiedenem Grade vorhanden bei Masern, Scharlach, Blattern, Anthrax, Typhus, Tollwuth, Fiebern mit Ausschlag und bei gelbem Fieber. Umgekehrt scheint bei den drei erstgenannten Krankheiten die Receptivität nach einem ersten Befallenwerden sich für die Folgezeit zu steigern.

Gerade diese mittelst einer durchgemachten Krankheit erworbene Immunität musste Erklärungsversuche dieser merkwürdigen Erscheinung hervorrufen. Dieselben stützen sich entweder auf chemische oder vitalistische Anschauungen. In ersterer Beziehung hat man angenommen, dass entweder durch die Mikroorganismen, welche die Ursache der Infectionskrankheit sind, gewisse in sehr kleiner Menge vorhandene chemische Verbindungen zerstört werden, welche eben jene Mikroorganismen zu ihrer Existenz gebrauchen, oder dass umgekehrt die Mikroorganismen während ihres Lebensprocesses chemische Verbindungen erzeugen, welche in gewisser Menge angehäuft den Krankheitsträger vernichten, wie dieses ja von dem durch den Hefepilz erzeugten Alkohol bekannt ist. Beide Annahmen werden aber unwahrscheinlich durch die Erwägung, dass doch mit der Zeit dort jene Nährstoffe des Infectionspilzes im Organismus wohl wieder entstehen, hier die ihm schädlichen Verbindungen eliminirt werden müssten. Dazu kommt, dass vorhandene Immunitäten oft schon durch Temperaturänderung verschwinden. Die vitalistische Erklärungsweise, dass während einer Infectionskrankheit und im Kampf mit deren Träger die Gewebezellen eine sie auf die Dauer zum Widerstand gegen jenen befähigende Beschaffenheit annehmen, ist eigentlich keine Erklärung, und die neueste Entdeckung, dass die weissen Blutkörperchen

die Infectionsorganismen aufzehren, gewissermaassen verschlingen, ist leider durch Controlversuche nicht bestätigt worden, so dass hier der exacten Forschung noch ein sehr dankbares Arbeitsfeld bleibt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 201.*)

Gasklystire scheinen bei der Behandlung von Asthma und Tuberkulose in Frankreich eben vielfach verwendet zu werden, wie aus einer längeren Mittheilung von Petit hervorgeht. Man glaubt durch Einführung von Schwefelwasserstoff in die Circulation vom Rectum aus die Tuberkelbacillen tödten oder wenigstens ihre Thätigkeit lahm legen zu können, da ja die Ausscheidung jenes Gases aus dem Blute in den Lungen erfolgen muss. Natürlich dürfen nur kleine Mengen von etwa 3 ccm Schwefelwasserstoff auf einmal eingeführt werden und zwar bedient man sich der Kohlensäure als Excipiens in der Menge von beiläufig 2 Litern auf ein Klystier. Man entwickelt die Kohlensäure aus irgend einem Carbonat durch Säure, nimmt sie in einem Cautschukballon auf und treibt sie nun von hier aus durch ein Gefäss, in welchem sich eine Lösung von Schwefelnatrium befindet, der man eine bestimmte Weinsäuremenge zugesetzt hat, so dass man das Quantum Schwefelwasserstoff genau berechnen kann, welches die von da in das Rectum geleitete Kohlensäure mit sich nimmt. (*Journ. de Pharm. et de Chim., 1887, T. XV, p. 206.*)

Staar durch Naphtalin entsteht nach Bouchard und Charrin bei Kaninchen nach etwa 20 Tagen, wenn dieselben täglich bei 2 kg Körpergewicht 1,5 — 2,0 g Naphthalin erhalten, was also beim Menschen einer Tagesgabe von etwa 35 g entsprechen würde. Merkwürdigerweise tritt Staar nicht ein, wenn man statt des Naphtalin nahestehende Körper, wie beide Naphtole, Naphtylamin und dergl. giebt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 237.*) Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Real-Encyclopädie der gesammten Pharmacie. Handwörterbuch für Apotheker, Aerzte und Medicinalbeamte. Herausgegeben von Dr. Ewald Geissler, Professor der Chemie und Redacteur der „Pharmac. Centralhalle“ in Dresden und Dr. Josef Möller, Professor der Pharmakologie und Pharmakognosie an der Universität Innsbruck. Mit zahlreichen Illustrationen in Holzschnitt. I. Band 11. — 15. Lief.; II. Band; III. Band 1. u. 2. Lief. Wien und Leipzig, 1887, Urban & Schwarzenberg. Preis pro Lieferung à 3 Bogen 1 Mark.

Seit der Besprechung des schönen Werkes im vorjährigen Juliheft des Archivs sind von demselben die letzten Lieferungen des ersten Bandes, der zweite Band vollständig und eine Doppellieferung des dritten Bandes erschienen. Dieses gleichmässig schnelle Fortschreiten ist eine der besten Empfehlungen für das grosse Unternehmen und verdient rühmend anerkannt zu werden. Die erste Doppellieferung des 3. Bandes schliesst mit dem Schlagwort „Cholämie“ ab.

Dass das vorliegende Werk eine Encyclopädie der gesammten Pharmacie im vollen Sinne des Wortes zu werden verspricht, zeigt sich recht deutlich, wenn man aus den oben erwähnten Lieferungen eine Anzahl Artikel nach den verschiedenen Disciplinen, die im Bereiche des Werkes liegen,

zusammenstellt. Ein fast überreiches Material, Alles auf der Höhe des Wissenschaft, Alles sachkundig und mit grossem Fleisse geordnet. Im Nachstehenden soll versucht werden, eine Uebersicht des Inhalts von dem seit Juli vor. Jahres erschienenen Lieferungen zu geben.

Da sind zunächst, als unter „Pharmacie im Allgemeinen" fallend, anzuführen die Artikel: Apotheken-Buchführung (Hartmann), Apotheken-Gesetzgebung (Böttger), Apotheken-Revision (Pusch), ferner Arznei-Abgabe, -Formen, -Gläser, -Handel, -Mischungen (explosive), -Mittel (deren Aufbewahrung und Prüfung) und Arzneitaxen, zum grösseren Theil von Böttger und Vulpius bearbeitet. Es existirte bisher kein Werk, in welchem die hier in Rede stehenden Fragen so eingehend und doch übersichtlich und den Bedürfnissen des Pharmaceuten entsprechend behandelt wurden.

Die „Pharmaceutische Chemie" ist vertreten durch die je nach ihrer Wichtigheit mehr oder minder umfangreichen Artikel Argentum, Arsen, Baryum, Bismut, Brom, Calcium nebst deren Verbindungen (zumeist von Schlickum) und eine von Vulpius verfasste, 27 Seiten umfassende Monographie der Chinaalkaloïde; dieselbe ist musterhaft und dürfte nicht leicht ihres Gleichen finden. Der Artikel Brom resp. Bromum mit seinen Verbindungen könnte etwas ausführlicher bedacht sein; „Bromwasserstoffsäure" mag den Herren Herausgebern als warnendes Exempel dienen, dass es nicht gut gethan ist, nahe bei einander liegende Stoffe zwei Mitarbeitern zu übergeben.

Ihrer Aufgabe, auch als „Pharmaceutisches Manual" zu dienen, sucht die Encyclopädie so viel als möglich nachzukommen; Zeugniss davon geben eine Unmasse kleiner Artikel in jedem Buchstaben und viele Sammelartikel wie: Aqua cosmetica mit circa 20 einzelnen Nummern, Aqua dentifricia mit 6, Aqua ophtalmica mit 25 Vorschriften, Asthmamittel (Cigaretten, Kraut, Mixtur, Papier, Pillen, Pulver, Kerzen, Salbe, Thee, Tropfen u. s. w.), Balsame, Candelae, Capsulae, Cerate, Chartae.

Die „Pharmaceutische Technik" findet volle Berücksichtigung; hervorzuheben sind die Artikel: Aspiratoren, Aufsaugen, Auswaschen, Auflösen, Automatische Filter, Bechergläser, Büretten u. s. w. Den meisten dieser Artikel sind schöne Illustrationen, und zwar zum grössten Theile Original-Illustrationen, beigegeben.

Als speciell in die „Organische Chemie" fallend wären zu nennen: Asparagin, Atropin, Azoverbindungen, Benzoësäure, Benzol, Blut (eine vortreffliche Arbeit von Mauthner, mit sehr instructiven Illustrationen), Brucin, Carbolsäure, Caseïn etc., wobei zu bemerken ist, dass Atropin, Benzoësäure und Carbolsäure nochmals unter Atropinum, Acidum benzoicum und Acidum carbolicum als chemisch-pharmaceutische Präparate abgehandelt werden.

Die „Analytische und Toxikologische Chemie" ist vertreten durch zwei ganz ausgezeichnete Artikel von Beckurts: Arsennachweis und Cadaver-Alkaloïde, ersterer umfasst 20 Seiten und verbreitet sich über den Nachweis des Arsens in chemischen Präparaten, in Gebrauchsgegenständen, bei gerichtlichen Untersuchungen etc.; letzterer, die 15 Seiten umfassende Arbeit über Cadaver-Alkaloïde, dürfte zur Zeit als Unicum in der pharmaceutischen Literatur dastehen. Noch sind zu nennen: Aschenbestimmung (von Pauly), Blutnachweis und Artikel allgemeineren Inhalts, wie Aufschliessen, Ausschütteln (mit Abbildungen), Bäder (im chemischen Sinne).

Aus der „Theoretischen Chemie" finden sich einige recht instructiv geschriebene Artikel, wie: Aromatische Verbindungen (von Goldschmidt), Bindung (von Jehn), Atom und Chemie, letztere beiden von Pinner.

Aus der „Technischen Chemie" wird sehr viel geboten, z. B. Asphalt, Autoclaven, Azofarbstoffe, Beleuchtung, blaue Farben, Blei, Bleichen, Bronze, Brechweinstein, Cellulose, Cement u. s. w.; viele dieser Artikel sind von B. Fischer bearbeitet.

„Nahrungs- und Genussmittel". Hier sind besonders vier Artikel zu nennen: Bier von Elsner, Brot von Möller, Butter von Benedict, Cacao

von Hilger, sämmtlich ganz vortreffliche Arbeiten; „Butter“ hätte vielleicht noch etwas ausführlicher sein dürfen.

In Bezug auf „Hygiene“ bietet die Encyclopädie so Mannigfaltiges, dass mit ihr kein anderes Werk der derzeitigen pharmaceutischen Literatur auch nur entfernt zu vergleichen ist. Als Beispiele mögen genannt sein: Atmosphäre, Baumaterialien, Begräbnissplätze, Beleuchtung, Berieselung, Boden, Canalgase. Hier ist auch der Ort, der Artikel Bacterien (von Weichselbaum), Bacteriencultur und Bacterienfärbung (von Becker) zu gedenken; sie umfassen zusammen gegen 30 Seiten. Leider verliert der zuerst genannte Artikel dadurch etwas an Werth, dass ihm gar keine Abbildungen beigegeben sind; wenn irgendwo, so waren grade hier zahlreiche und gute Abbildungen am Platze.

Die „Allgemeine Botanik“ ist gut und verhältnissmässig reichlich bedacht worden, es lassen sich als Beispiele dafür anführen die Artikel: Art, Autoren, Blatt, Blüthe, Bulbus, Calyx, Cambium, Carpologie, Cellulose u. s. w.

Die „Pharmaceutisch-medicinische Botanik“ und die „Pharmakognosie des Pflanzenreichs“ sind, an und für sich betrachtet, vorzüglich vertreten, sie nehmen aber, wie es dem Ref. scheinen will, einen zu grossen Platz in der Encyclopädie ein. Die Herren Pharmakognosten lassen sich offenbar von ihrem Eifer fortreissen und berücksichtigen in Folge dessen nicht genug, dass sie nicht für eine dickleibige Medic.-pharm. Botanik oder Pharmakognosie schreiben, sondern für eine Encyclopädie der Pharmacie, in welcher jede Disciplin einen ihrer Wichtigkeit angemessenen Platz einnehmen soll. Nun soll damit nicht etwa gesagt sein, dass die Pharmakognosie eine Hilfswissenschaft zweiten oder dritten Ranges für den Pharmaceuten sei, sie braucht aber deshalb doch nicht anderen Lehrstoff durch ihre Massigkeit zu erdrücken und durch entbehrliche Weitläufigkeit den Umfang des Werkes ins Ungemessene zu vergrössern. $6^1/_2$ Seiten „Aurantium“, 49 Seiten „Chinarinden“ und ein vielleicht ebenso langer Artikel „Cinchona“ noch in Sicht, das ist entschieden zu reichlich! (Der Artikel „Chinaalkaloïde“, eine eminent fleissige und für den Apotheker äusserst wichtige Zusammenstellung von Vulpius, umfasst dagegen nur 27 Seiten). Nennenswerthe Artikel sind: Arrow-Root, Belladonna, Cardamomum, Carex, Caryophyllata, Cerealien u. s. w., zumeist von Tschirch und Möller verfasst und mit ganz prächtigen Abbildungen versehen. Der Artikel „Araroba“ dagegen gefällt dem Ref. nicht, weil im Text die Bezeichnungen Araroba, Goapulver, Araroba depurata, Chrysophansäure, Chrysarobin, Acidum chrysophanicum crudum u. s. w. zu sehr untereinander herumquirlen. Balsamum Copaivae und Balsamum Peruvianum, zwei sehr gute Artikel von Grote, sind in ihrem Umfange dem Werke durchaus angemessen.

Die „Pharmakognosie des Thierreichs“ ist vertreten durch: Blutegel, Canthariden, Castoreum, Cetaceum, sämmtlich von Husemann zweckentsprechend bearbeitet, obschon 6 Seiten „Blutegel“ auch als fast zu viel des Guten erscheinen.

Aus der „Physik“ werden u. a. geboten: Aräometrie, Ausdehnung, Axe, Barometer, Brechung, Brennpunkt, Capillarität u. s. w.

Endlich ist noch das „Medicinische“ zu erwähnen, darunter: Application, Arzneiausschlag, Arzneischatz, Arzneiwirkung, Aufsaugung, Cataplasmen u. s. w.; diese Artikel entstammen sämmtlich der bewährten Hand Husemann's, manche derselben, so interessant sie sind, erscheinen allerdings auch als für die Zwecke der Encyclopädie etwas zu weit (Aufsaugung 4 Seiten, Arzneiwirkung 14 Seiten) ausgesponnen. Ein ganz vortrefflicher Artikel ist „Blasensteine“, von Loebisch bearbeitet.

So wären wir denn am Schlusse unserer Rundschau angelangt. Trotz der in Vorstehendem gemachten Ausstellungen, welche übrigens in der Folge um so leichter zu vermeiden sein dürften, je mehr die Herren Herausgeber darauf bedacht sind, bei der Wahl der einzelnen Artikel und dem denselben

zu gebenden Umfange nach gleichen Grundsätzen zu verfahren, verdient das Werk das höchste Lob. Die Encyclopädie wird nach ihrer Vollendung, die, wenn das jetzige Tempo in der Ausgabe der Lieferungen eingehalten wird, wohl sicher im nächsten Jahre zu erwarten ist, ihrer Aufgabe, dem Apotheker zuverlässige Auskunft über alle Fragen seines Berufes zu geben, im umfassendsten Maasse gerecht werden, sie wird eine Zierde und ein wahrer Schatz jeder pharmaceutischen Bibliothek sein.

Die Verlagshandlung ist sichtlich bemüht, auch ihrerseits die Encyclopädie gut und würdig auszustatten. Druck und Papier sind tadellos, die Abbildungen sind zum grössten Theile Originale und sehr schön ausgeführt. Zu bemerken möge gestattet sein, dass bei dem doch ziemlich reichlich bemessenen Preise des Werkes die Verlagshandlung den Interessen der Käufer insofern ein Wenig hätte entgegenkommen sollen, als sie am 2. Bande des Werkes nicht einen Bogen (den 45.) sparen durfte, sondern, da es nicht thunlich war, einen Artikel zu theilen, lieber einen Bogen mehr geben musste.

Die Real-Encyclopädie der Pharmacie mag nochmals allen Fachgenossen aufs Wärmste empfohlen sein.

Dresden. *G. Hofmann.*

Therapeutische Monatshefte. Herausgegeben von Dr. Oscar Liebreich, unter Redaction von Dr. A. Langaard und Dr. S. Rabow. Verlag von Julius Springer in Berlin. Erster Jahrgang, erstes Heft.

Wir begrüssen diese neue Erscheinung auf dem Gebiete der Therapie mit Theilnahme und der Ueberzeugung, dass der Herausgeber sich des Dankes der Interessenten versichert halten kann, denn er trägt einem wiederholt zum Ausdruck gebrachten, dringenden Wunsche Rechnung, indem er eine Monatsschrift darbietet, deren Aufgabe es sein soll, in streng wissenschaftlicher Weise, unter der grossen Fülle von in die Erscheinung getretenen und noch tretenden neuen Heilmitteln und Heilmethoden eine sorgfältige Sichtung vorzunehmen und so in monatlichen Zusammenstellungen das zu bringen, was der Arzt und Forscher sich nur mit Mühe und grossem Zeitaufwande aus einer grösseren Anzahl von Büchern und Zeitschriften zusammentragen müsste. Das uns vorliegende erste Heft ist in Bezug auf Papier und Druck vortrefflich ausgestattet und bringt auf 40 Seiten gross Octav: 1) Originalabhandlungen, unter welchen, neun an der Zahl, wir nur hervorheben: „Zur Sublimatfrage“ von Dr. Oscar Liebreich, „Zur Therapie der Lungenblutungen mit Rücksicht auf Atropin“ von Dr. R. Hausmann, „Zur Therapie der Diabetes“ von Dr. Leopold Ewer; 2) Neuere Arzneimittel; 3) Therapeutische Mittheilungen aus Vereinen; 4) Referate; 5) Toxicologie; 6) Literatur und 7) Praktische Notizen und empfehlenswerthe Arzneiformeln. Bei dieser zweckmässigen Anordnung erhält der Abonnent mit jedem abgeschlossenen Jahrgange zugleich einen fast erschöpfenden Jahresbericht über alle therapeutischen Zeit- und Streitfragen. Es werden daher voraussichtlich diese Therapeutischen Monatshefte nicht nur in medicinischen, sondern auch in pharmaceutischen Kreisen viel Freunde und — was wir denselben besonders wünschen — viel Abonnenten finden, wozu der verhältnissmässig billige Preis von 12 Mark für den Jahrgang von 12 Heften gewiss auch das Seine beitragen wird.

Dessau. *Pusch.*

Dermatologische Studien. Herausgegeben von Dr. P. G. Unna. Hamburg und Leipzig, Verlag von Leopold Voss, 1886. Zweites Heft: Ichtyol und Resorcin als Repräsentanten der Gruppe reducirender Heilmittel. Verf. hatte schon früher, in einer Arbeit über Ueberhäutung und Ueberhornung, auf die hervorragende Bedeutung einer Klasse von Arzneimitteln hingewiesen, deren Hauptwirkung sich ihm als eine Sauerstoffentziehung, also als eine

Reduktionswirkung darstellte und welche er reducirende Arzneimittel nennt. Bei einigen dieser Mittel sei diese Sauerstoffentziehung ein in chemischer Beziehung längst nachgewiesener, von ihrem Wesen untrennbarer Vorgang, wie beim Schwefelwasserstoff, dem Pyrogallol, Chrysarobin und dem Zucker, bei anderen Mitteln derselben Klasse aber stehe der exakte Beweis noch aus, dennoch bestehe nach dem Ergebniss ihrer klinischen Anwendung gar kein Zweifel, dass sie ebenfalls und zwar sehr wichtige Reduktionsmittel seien, so die ichtyolsauren Salze, das Resorcin (Brenzkatechin, Hydrochinon). Verf. versucht nun in dem vorliegenden 2. Heft seiner dermatologischen Studien diese pharmakologische Zusammengehörigkeit auf Grund 3jähriger klinischer Beobachtungen zu erweisen und die Kenntnisse über die weniger bekannten unter ihnen, besonders der Ichtyolderivate und des Resorcins, theoretisch und praktisch zu erweitern. Wir empfehlen die 85 Octavseiten umfassende, auch für Apotheker interessante Schrift, den Herren Collegen angelegentlichst. *Pusch.*

Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung und Hygiene. Eine Monatsschrift für chemische und mikroskopische Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln, Gebrauchsgegenständen und für Hygiene (Beiblatt der Wochenschrift „Pharmaceutische Post"), herausgegeben von Dr. Hans Heger in Wien. Der verdienstvolle Herausgeber der pharmaceutischen Post hat unter Mitwirkung einer Anzahl hervorragender Gelehrter diese neue Zeitschrift ins Leben gerufen, welche sich, in Anbetracht des reichen und werthvollen Inhalts der vorliegenden ersten Nummer und der in Aussicht gestellten weiteren Leistungen, sehr bald zahlreiche Freunde, zunächst in den österreichischen Interessentenkreisen, erwerben wird. Das erste Monatsheft umfasst 20 Seiten gr. Octav und enthält in seinem wissenschaftlichen Theile: Originalarbeiten und Referate, es bespricht die Grundzüge der Lebensmittel-Prüfung und der Wasseranalyse, es bringt ferner Gesetze, Verordnungen und Gesetzentwürfe, Tagesgeschichte und Literatur. — Wir wünschen dem Unternehmen eine gedeihliche Entwicklung! *Pusch.*

Handbuch der praktischen Pharmacie für Apotheker, Drogisten, Aerzte und Medicinalbeamte bearbeitet von Professor Dr. Heinrich Beckurts und Apotheker Dr. Bruno Hirsch. Verlag von Ferd. Enke in Stuttgart. 1887.

Der Schreiber dieser Zeilen, welchem das bevorstehende Erscheinen dieses Werkes schon seit längerer Zeit bekannt war, muss gestehen, dass er sich oftmals die Frage vorlegte, ob denn wohl Raum vorhanden sein würde für ein derartiges neues Handbuch zu einer Zeit, in welcher die „Pharmaceutische Praxis" von Hager noch relativ neu und die Geissler-Möllersche „Real-Encyclopädie der Pharmacie" mitten im Erscheinen begriffen ist. Diese Zweifel sind vollständig verschwunden, seit die erste Lieferung des „Handbuchs der praktischen Pharmacie" vorliegt, denn das letztere ist offenbar nicht bestimmt, mit jenen umfassenden Nachschlagewerken in Concurrenz zu treten, obgleich es gerade in Folge des gewählten engeren Rahmens in einzelnen Dingen mehr zu bieten im Stande sein wird. Mit einem Worte: Keines dieser drei Werke vermag das andere zu ersetzen, sondern nur zu ergänzen.

Es hat wohl noch keine Zeit gegeben, in welcher eine lebhaftere literarische Production, so wie überhaupt eine regere Thätigkeit auf dem Gebiete der Pharmacie beobachtet werden konnte, als in unseren Tagen. Gerade darin liegt aber wieder eine Aufforderung, ja eine Nothwendigkeit häufigeren Erscheinens solcher Handbücher, welche, wie das vorliegende, das Facit ziehen aus allen bis auf den heutigen Tag bekannt gewordenen Errungenschaften auf dem von ihnen bearbeiteten Felde. Es wird also ein Handbuch der

praktischen Pharmacie heute ganz anders aussehen als vor zehn oder zwanzig Jahren, und es sieht in der That auch ganz anders aus.

Schon der einleitende Theil, welcher in einem kurzen Kapitel die Aufgaben der modernen Pharmacie bespricht, lehrt die grossen Wandlungen kennen, welche sich zwischen jüngst noch und heute vollzogen haben. Nicht minder deutlich spricht der Fortschritt aus dem nachfolgenden, ausserordentlich instructiven Abschnitt, welcher „der Apotheke und ihren Einrichtungen“ gewidmet ist. Hier kommt der reiche Schatz eigener langjähriger Erfahrung, welcher Dr. Hirsch zur Verfügung steht, so recht eigentlich zur Geltung. Der Verfasser hat sehr wohl daran gethan, unter die zahlreichen Illustrationen, mit welchen das Werk geschmückt ist, auch einen Grundriss der vor ihm errichteten Göthe-Apotheke in Frankfurt a. M. aufzunehmen, auf welchen jedes einzelne Repositorium in Officin und Vorrathsräumen, sowie jeder einzelne grössere Apparat in Laboratorium und Stosskammer eingezeichnet ist. Das Studium dieser höchst praktischen und durchdachten Anlage ist ein wahres Vergnügen und natürlich für Collegen, welche an die Einrichtung oder Umänderung eigener Geschäfte herantreten, vom grössten Nutzen. Das Gleiche kann von der gleichfalls gut illustrirten Beschreibung der vielen Einzelapparate gesagt werden.

Der dritte Abschnitt des Handbuches behandelt in gleich erschöpfender und durch eine Fülle praktischer Winke ausgezeichneten Weise „die pharmaceutisch-chemischen und physikalischen Operationen. Sehr hübsch ausgedacht ist das Princip, nach welchem die Verfasser die einzelnen Operationen in eine bestimmte, in erster Reihe durch deren Zweck geregelte Anordnung gruppirt haben. Dass gerade hier wieder reichlich mit erläuternden Holzschnitten in den beschreibenden Text eingegriffen wurde, versteht sich bei einem Buche von selbst, dessen Verfasser sich mit überall sichtbaren Eifer ernstlich bemüht haben, den Charakter des praktisch brauchbaren und erschöpfende Auskunft gewährenden Berathers ihrem Werke in vollem Umfange zu sichern. Diejenigen Operationen, welche eine Vereinigung zum Zwecke haben, sind in dem vorliegenden Hefte abschliessend behandelt, die Trennungen bis zur Sublimation weitergeführt. Später wird sich ein Abschnitt über Identitätsbestimmung, Prüfung und Untersuchung der Arzeimittel auf sinnlichem, chemischem und physikalischem Wege anreihen, während ein Kapitel über Pharmaceutische Buchführung den Abschluss des ersten Haupttheil des Werkes abschliesst, welches auf ein Maximum von 90 Druckbogen bei einem Preise von höchstens 30 Mark berechnet ist und in monatlichen Lieferungen von 6 Bogen erscheinen soll.

Seine zweite Hauptabtheilung wird die einzelnen, in den Apotheken gebräuchlichen Waaren und Arzneimittel in alphabetischer, nummerirter Anordnung eingehend behandeln und dabei besonders auch ihre Verschiedenheit nach den einzelnen Pharmakopöen berücksichtigen. Eine reiche Auswahl von Tabellen für die Zwecke der pharmaceutischen Praxis soll den Schluss des Ganzen bilden.

Man kann jedem Pharmaceuten und Apothekenbesitzer nur empfehlen, sich die erste Lieferung, für deren schöne Ausstattung der Verleger alles Mögliche gethan hat, wenigstens zunächst zur Ansicht kommen zu lassen. Die feste Bestellung wird dann sicher nachfolgen. *Vulpius.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. Mai. [1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 9. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 9.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

Ausgegeben den 14. Mai.

C. Bücherschau.

Anzeigen.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 9. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

7. Beiträge zur Kenntniss der Bildung der Anaesthetica „Jodoform und Bromoform“.

Von Fritz Günther.

Die Entdeckung der wichtigsten Anaesthetica gehört bereits der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts an, wenn auch die practische Einführung in die Medicin, die eine so grossartige Ausdehnung gewonnen hat, einer bedeutend späteren Periode angehört. Im Jahre 1822 gelang es Sérullas, das Jodoform darzustellen, während 1831 gleichzeitig Liebig und Soubeiran die Entdecker des Chloroforms wurden und im darauffolgenden Jahre, wohl als eine Folge der analogen Gewinnung des Chloroforms aus Chloral durch Liebig, Loewig aus Bromal das Bromoform erhielt. Die richtige chemische Zusammensetzung derselben wurde erst 1834 von Dumas festgestellt mit Hülfe der von ihm entdeckten Methode der Dampfdichtebestimmung. Seitdem diese Thatsachen feststehen, hat die Herstellung von Chloroform und Jodoform eine gewaltige Ausdehnung genommen, es ist ein vollständiger Industriezweig entstanden, der sich mit der Herstellung derselben befasst. Obwohl also die Praxis mit diesen Körpern im ausgedehntesten Maasse sich beschäftigt, ist die Theorie sich immer noch nicht vollkommen klar über die Umsetzungen, unter denen die Bildung derselben von Statten geht. Namentlich ist es das Jodoform, dessen Entstehung aus Aethylalkohol bei Einwirkung von freiem Jod neben einem Alkali man mit den theoretischen Annahmen über die Bildung des Chloroforms aus Chlorkalk und Alkohol nicht zu vereinbaren wusste. Die verschiedenen Ansichten über die Bildung des Chloroforms aus Chlorkalk und Aethylalkohol finden in folgenden Formeln der betreffenden Autoren ihren Ausdruck.

1) Theorie von Goldberg:

$$4\,C^2H^5OH + 16\,CaOCl^2 = 13\,CaCl^2 + 3(H.COO)2\,Ca + 8\,H^2O + 2\,CHCl^3.$$

2) Theorie von Watts:

$$2\,C^2H^6O + 3\,Ca(ClO)^2 = 2\,CHCl^3 + 2\,CaCO^3 + Ca(OH)^2 + 2\,H^2O.$$

3) Theorie von Würz:

$$C^2H^6O + O = CH^4 + HCOOH$$
$$HCOOH + 2\,Cl = 2\,HCl + CO^2.$$

CH^4 soll direct substituirt werden.

4) Theorie von Schmidt:

a. $4\,C^2H^5OH + 2\,Ca(OCl)^2 = 4\,C^2H^4O + 2\,CaCl^2 + 4\,H^2O.$

b. $4\,C^2H^4O + 6\,Ca(ClO)^2 = 4\,C^2HCl^3O + 6\,Ca(OH)^2.$

c. $4\,C^2HCl^3O + 2\,Ca(OH)^2 = 4\,CHCl^3 + 2\,Ca(H.COO)^2.$

Auch über die Bildung des Jodoforms stehen sich zwei Ansichten gegenüber, so schreibt Lieben in den Jahresberichten über die Fortschritte der Chemie etc. vom Jahre 1870 Seite 432, nachdem er eine Anzahl von Körpern aufgestellt hat, die unter den Bedingungen, unter denen Aethylalkohol Jodoform liefert, kein Jodoform liefern, und nach Aufzählung einiger Verbindungen, die unter diesen Umständen Jodoform liefern, wörtlich folgendermaassen:

„Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich zunächst, dass im Allgemeinen nur solche Körper, die Methyl enthalten, Jodoform zu bilden im Stande sind. Den Vorgang kann man sich in der Art erklären, dass man annimmt, der H des KHO trete mit dem CH^3 zusammen zu CH^4, das dann durch das Jod in CHJ^3 umgewandelt werde. Die Reaction wird im Allgemeinen eintreten, wenn X, falls es nicht selbst diese Eigenschaft besitzt, sich leicht in ein X^1 verwandelt, welches mit KO eine stabile Verbindung bildet. Man wird also beispielsweise bei allen den Körpern, die die Gruppe $CH^3CO.C\ldots$ oder die leicht zu ersterer oxydirbare Gruppe $CH^3.CH.OHC\ldots$ enthalten, das Eintreten der Reaction a priori mit ziemlicher Sicherheit erwarten dürfen, während es bei Verbindungen der Gruppe $CH^3.CH^2.C$ zweifelhaft ist."

Hierzu sagt in einer Randbemerkung W. Dittmar: „Warum nicht die Jodoformbildung als eine Function der Jodsäure auffassen, d. h. annehmen, dass diese CH^3X zu CH und X^1 oxydirt und dass dann CH sich mit dem aus 1) resultirenden Jod vereinige zu CHJ^3?

Alle diese verschiedenen Ansichten über die Bildung unserer Anaesthetica sind mehr oder weniger Hypothesen, für die bisher

durch experimentelle Versuche der Beweis nicht sicher gebracht wurde. In dieser Richtung klärend zu wirken, unternahm ich auf Veranlassung von Prof. Dr. Hilger eine grössere Versuchsreihe, welche dazu bestimmt war, festzustellen, in welcher Weise die Bildung der Anaesthetica speciell Jodoform und Bromoform zu denken ist.

Bromoform.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass man nach den meisten in unseren Lehrbüchern angegebenen Vorschriften zur Gewinnung von Bromoform kein Bromoform oder nur geringe Mengen desselben erhält. Da diese Thatsachen und die Bedingungen, unter welchen man zum Bromoform gelangt, unter Umständen auch ein Streiflicht auf die Bildung der beiden anderen analogen Methanderivate werfen konnte, so wurde zunächst in dieser Richtung eine Reihe von Versuchen angestellt. Die verschiedenen zur Darstellung des Bromoforms angegebenen Methoden sind folgende: Man sättigt Kalkmilch mit Brom, setzt Alkohol hinzu und destillirt nach vierundzwanzigstündigem Stehen. Das übergehende Oel wird zuerst mit Wasser, dann mit Schwefelsäure geschüttelt, rectificirt und mit Calciumchlorid entwässert.

Nach einer anderen Methode wird zu einer Lösung von 1 Theil Aetzkali in Methylalkohol so lange Brom unter starker Abkühlung zugesetzt, bis sich die Flüssigkeit zu färben beginnt. Die abgeschiedene schwere Oelschicht wird dann nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mittelst Calciumchlorid rectificirt.

In eine möglichst abgekühlte Lösung von 1 Theil Aetzkali oder Aetznatron in 1 Theil Methylalkohol trage man allmählich so viel Brom ein, dass die Flüssigkeit anfängt, sich bleibend gelb zu färben. Hierauf werde das ausgeschiedene Bromoform durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Sodalösung (1 : 100) entsäuert, mittelst geschmolzenen Calciumchlorids entwässert und schliesslich in einer tubulirten Retorte mit eingesenktem Thermometer rectificirt.

Bromoform entsteht ferner bei Einwirkung von Brom auf Aetzkali in Aethylalkohol, beim Erhitzen von CBr^4 mit alkoholischem Ammoniak oder mit Aethylalkohol allein auf 100^0 R. und beim Erhitzen von Proteïnstoffen mit Brom und Wasser, endlich als Nebenproduct bei Einwirkung von dampfförmigem Brom auf Aethylalkohol.

Bromoform entsteht ähnlich dem Chloroform, namentlich bei Einwirkung von Brom und Kalilauge auf Methyl- oder Aethylalkohol.

Bromoform, bei gleichzeitiger Einwirkung von Aetzkali und Brom auf Methylalkohol (auch bei Einwirkung von Brom auf Methylbromid) gebildet, ist eine dem Chloroform vielfach ähnliche Flüssigkeit.

Bei der Einwirkung von Brom auf citronensaure Salze bildet sich unter Erwärmen und Entwicklung von Kohlensäure ebenfalls Bromoform.[1] Man setzt zu der concentrirten Lösung des Salzes so lange Brom, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt ist. Dann nimmt man mit Aetzkali vorsichtig das Brom fort, es schlägt sich dann eine ölartige Flüssigkeit nieder, die eine Mischung von drei Substanzen ist, von denen das Bromoform die flüchtigste ist. Bromoform bildet sich vielfach bei Processen, wo seine Entstehung nicht immer auf einfache Weise zn erklären ist.[2]

Entgegen den Vorschriften zur Darstellung von Bromoform aus Methylalkohol kann ich nun constatiren, dass ebensowenig wie chemisch reiner, aus dem Methylester der Oxalsäure dargestellter Methylalkohol im Stande ist, Chloroform oder Jodoform zu liefern, es ebensowenig gelingt, Bromoform aus demselbeu zu gewinnen. Wo es nach früheren Angaben gelungen ist, diesen Körper aus Methylalkohol darzustellen, ist dies wohl ebenso wie bei Chloroform und Jodoform auf eine Verunreinigung des Methylalkohols zurückzuführen.

Namentlich hat es nicht gelingen wollen, aus Methylalkohol Bromoform zu erhalten, wenn man Aetzkali in demselben Gewichte Methylalkohol löst und unter guter Abkühlung nach und nach so viel Brom einträgt, bis die Flüssigkeit dauernd gelb gefärbt ist. Es soll sich hierbei das Bromoform als eine ölige Schicht abscheiden, obgleich es doch in dem Alkohol löslich ist.

Es bildet sich unter diesen Bedingungen jedoch kein Bromoform, selbst nicht für den Fall, dass man den Methylalkohol durch Aethylalkohol ersetzt. Wenn überhaupt unter diesen Bedingungen Bromoform erhalten wurde, so kann dies wohl nur mit einem ganz verdünnten, Aceton enthaltenden Methylalkohol der Fall gewesen sein, in dem allerdings eine Abscheidung des Bromoforms denkbar ist. Concentrirte alkoholische Kalilauge wirkt engerisch zersetzend auf Bromoform ein, zumal hier trotz der guten Abkühlung höhere Tem-

1) Cahours Jahresber. über d. Fortschr. d. Chem. 1847/48, 501.

2) Hermann, Jahresber. d. Chem. 1855, 600.

peraturen in dem Gemische nicht zu vermeiden sind. Weingeistige Kalilauge zersetzt das Bromoform unter stürmischer Entwicklung von CO und C^2H^4, wobei das Aethylen von einem secundären Zersetzungsprocess des Alkohols herrührt.[1]

Um zu untersuchen, wie sich ein stark verdünnter Methylalkohol gegenüber Alkali und Brom verhalte, mischte ich ein Theil Methylalkohol mit zehn Theilen einer zwanzigprocentigen Sodalösung und versetzte die erwärmte in einem, an einem Liebig'schen Kühler angelegten Kolben befindliche Mischung mit Brom, das ich durch ein durch den Stopfen eingeführtes Trichterrohr in kleinen Portionen zugab. Die Alkalescenz der Flüssigkeit wurde stets gewahrt, hierauf wurde destillirt. Es ging kein Bromoform über. Das Destillat bestand aus unveränderten Methylalkohol und einem angenehm riechenden, an Ameisensäuremethylester erinnernden Product. Der Rückstand im Kolben wurde nun im Wasserbade eingedampft und einige Zeit auf 150 ° erhitzt, dann mit absolutem Alkohol extrahirt. Der alkoholische Auszug wurde wieder verdampft, der Rückstand auf 150 ° erhitzt und mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen. Die saure Lösung wurde mit Silbernitrat ausgefällt, filtrirt und das Filtrat nach dem Uebersättigen mit Ammoniak erwärmt. Es trat sofort Reduction des Silbers ein, es war also Ameisensäure gebildet.

Wurde Aethylalkohol denselben Bedingungen ausgesetzt, wie im vorhergehenden Versuch der Methylalkohol, so bildete sich ebenfalls kein Bromoform, es ging Essigsäureäthylester bei der Destillation über, während im Rückstand der im Kolben befindlichen Flüssigkeit sich essigsaures Natron vorfand. Es wirkt also freies Brom neben unterbromiger Säure zu heftig oxydirend, der Alkohol wird sofort in die entsprechende Fettsäure verwandelt, die sich in statu nascendi mit noch unverändertem Alkohol zum entsprechenden Ester vereinigt. Ein grosser Theil dieses Esters wird im Laufe des Processes durch das Alkali wieder verseift.

Verfährt man jedoch analog der Darstellung des Chloroforms aus Aethylalkohol und Chlorkalk, indem man mit Brom und Kalkmilch einen Bleichkalk darstellt und diesen mit Aethylalkohol erwärmt, dann destillirt, so geht Bromoform über.

Als bestes Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Bromoforms kann ich auf Grund eingehender Versuche, die ich in dieser Rich-

---

1) Hermann, Annal. Chem. 95. 216.

tung anstellte, Aceton empfehlen; und zwar erhielt ich die reichste Ausbeute unter folgenden Bedingungen:

Eine beliebige Quantität Aceton wird mit dem zehnfachen Gewicht einer zwanzigprocentigen Sodalösung gemischt und in einem am Rückflusskühler befindlichen Kolben nach und nach mit möglichst kleinen Portionen Brom versetzt, das durch ein durch den Stopfen eingeführtes Trichterrohr zugegeben wird. Die Bromzusätze werden solange fortgesetzt, als noch Trübung durch gebildetes Bromoform erfolgt. Sollte die Sodalösung durch zu starke Bromzusätze übersättigt worden sein, so wird ein erneuter Zusatz von Sodalösung gemacht. Während des ganzen Processes wird das Gemisch durch ein unter dem Kolben stehendes Wasserbad constant auf etwa 50° C. erhalten. Der Prozess verläuft auf diese Weise sehr glatt und liefert die der Theorie entsprechende Ausbeute. Aus 1,9 g Aceton wurden nach dieser Methode 6,7 g Bromoform, also 81 % der theoretischen Ausbeute, erhalten.

Der Process ist innerhalb eines Tages vollendet.

Bei Anwendung von Aetzalkalien statt des kohlensauren Alkalis verläuft der Process rascher, es geht jedoch durch die zersetzende Wirkung des Aetzalkalis eine beträchtliche Menge Bromoform verloren. Bei Anwendung von Aetzkali wurde nur 62,5 % der theoretischen Ausbeute erhalten.

Da auch das rohe Aceton, das zwischen 56—58° siedet, eine gute Ausbeute liefert, so würde es sich empfehlen, die Gewinnung des Bromoforms aus Aceton vorzunehmen.

Dass citronensaure, äpfelsaure Salze und Proteïnstoffe im Stande sind, nach einer Behandlung mit überschüssigem Brom auf Zusatz eines Alkalis Bromoform zu bilden, darf wohl weiter nicht Wunder nehmen. Alle diese Substanzen werden durch eine kräftige Oxydation in Essigsäure resp. Malonsäure übergeführt; Proteïnstoffe liefern sogar ausser Essigsäure neben anderen Säuren und Aldehyden Acetaldehyd. Es ist daher wohl der Ausspruch berechtigt, dass alle organischen Stoffe, die einem Oxydationsprocess unterworfen, Essigsäure oder Malonsäure bilden, bei Behandlung mit einem so energischen Oxydationsmittel wie Brom, im Stande sind, Tribromessigsäure und mithin Bromoform zu liefern. Malonsäure liefert bekanntlich bei Behandlung mit Brom unter Abspaltung einer Carboxylgruppe Essigsäure, die sofort zu Tribromessigsäure substituirt wird.

Auf ähnliche Oxydationsprocesse wird jedenfalls auch das Auftreten des Bromoforms in dem aus den Mutterlaugen der Schönebecker Salzsoole dargestellten rohen Brom zurückzuführen sein.

Acetaldehyd liefert mit Brom bei Gegenwart eines Alkalis kein Bromoform, es wird durch die stark oxydirende Wirkung des Broms neben unterbromiger Säure der Aldehyd sofort zu Essigsäure oxydirt.

Verdünnt man reinen Acetaldehyd mit drei Theilen Wasser und behandelt diesen verdünnten Aldehyd mit Brom in einer Kältemischung, später im Dampfbade, bis kein Brom mehr aufgenommen wird, so wird der Aldehyd vollständig in Bromal übergeführt. Es verhält sich also in dieser Beziehung das Brom dem Aldehyd gegenüber ebenso wie das Chlor.

Reinem, wasserfreiem, bei 21 ° rectificirten Acetaldehyd gegenüber verhält sich dagegen das Brom wesentlich anders, wie bereits A. Pinner nachwies, der als Endproduct der Einwirkung Bromal erhielt, während Chlor unter diesen Bedingungen Acetylchlorid und Crotonchloral, das heisst Butylchloral liefert.[1]

Da über die Einwirkung des Broms auf wasserfreien Adelhyd nur einige wenige Notizen vorliegen, die als Endproducte der Einwirkung Dibromaldehyd und Tribromaldehyd bezeichnen, so unternahm ich in dieser Richtung einige Versuche, um mir über die Wirkung des Broms Klarheit zu verschaffen. Ich behandelte in einem Kolben befindlichen, wasserfreien, frisch bei 21 ° rectificirten Adelhyd am Rückflusskühler mit Brom, das aus einem durch den Stopfen eingeführten Scheidetrichter in kleinen Portionen zugeführt wurde. Der Kolben war mit guter Eiskühlung umgeben. Zu Anfang verläuft die Reaction sehr stürmisch, es beginnt jedoch bald sich in öligen, schweren Tropfen eine am Licht gelb bis braun werdende Flüssigkeit abzuscheiden. Unterbricht man jetzt die Operation, giesst den Inhalt des Kolbens in eine Sodalösung, lässt einige Zeit unter zeitweiligem Umrühren stehen, wäscht dann einige Male aus, so bleibt auf dem Boden des Flüssigkeitsgemisches eine schwere, ölige, äusserst stechend riechende und zu Thränen reizende Flüssigkeit von bräunlicher Farbe, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, zurück. Diese Flüssigkeit wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Quecksilber geschüttelt, um etwa vorhandenes freies Brom, das von der Sodalösung nicht

1) Jahresber. über Fortschr. d. Chem. 1870, 607.

aufgenommen wurde, vollständig zu entfernen, sodann im Vacuum der Aether vollständig entfernt, indem die ätherische Lösung zwei Tage lang im Vacuum auf 30—40° erhalten wurde. Es hinterblieb auf diese Weise eine allmälich am Lichte braun gewordene schwere Flüssigkeit von den bereits oben beschriebenen Eigenschaften, die sich bei gewöhnlichem Luftdruck bei 90° vollständig zersetzte, also nicht unzersetzt destillirbar war. Nach mehreren damit ausgeführten Elementaranalysen und sowohl titrimetrisch als gewichtsanalytisch ausgeführten Brombestimmungen des durch Glühen mit Calciumoxyd erhaltenen Productes kam dem Körper die Formel $C^4H^7BrO^2$ zu. Leider konnte wegen der leichten Zersetzbarkeit des Körpers keine Dampfdichtebestimmung mit demselben vorgenommen werden, so dass die Molekularformel nicht endgültig festgestellt werden konnte.

Gefunden wurde als Mittel von je 3 Bestimmungen:

	Berechnet für $C^4H^7BrO^2$:
C = 28,52 %	C = 28,74 %
H = 4,65 %	H = 4,19 %
Br = 47,47 %	Br = 47,90 %
O = 19,36 %	O = 19,17 %

Dieser oben geschilderte Versuch wurde wiederholt und lieferte stets denselben Körper. Es entsteht also bei Einwirkung von Brom auf wasserfreien Aldehyd zunächst ein Product von der empirischen Zusammensetzung $C^4H^7BrO^2$ oder einem Multiplum dieser Formel, da die Molekularformel nicht festzustellen war. Nach dieser empirischen Formel sind nun drei Isomere möglich, es sind dies: Monobrombuttersäure, deren Bildung aus Crotonaldehyd möglich ist, Monobromoxybutylaldehyd, ein substituirtes Aldol, dessen Bildung aus wasserfreiem Aldehyd bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure erfolgt, und drittens eine Condensation von Monobromaldehyd mit einem zweiten Molekül Acetaldehyd.

Der Körper von der Formel $C^4H^7BrO^2$ verhielt sich neutral, es gab mit Basen keine Salze, konnte also keine substituirte Buttersäure sein. Bei der Oxydation mit der schwachen Chromsäuremischung, die zur Darstellung von Acetaldehyd verwandt wird, erhielt ich im Destillat Essigsäure. Ich behandelte den Körper mit frisch gefälltem Silberoxyd längere Zeit in der Wärme, um einestheils das Brom durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, anderntheils den Aldehyd in die entsprechende Säure überzuführen. Hierauf säuerte ich mit verdünnter Schwefelsäure an und erwärmte das Filtrat mit überschüssiger Jod-

wasserstoffsäure einen Tag lang, um die Hydroxyl-Gruppen durch H zu ersetzen. Alsdann wurde der dritte Theil der Flüssigkeit abdestillirt, mit kohlensaurem Natron übersättigt und im Dampfbade eingedampft. Der trockene Rückstand wurde mit reinem Alkohol gemengt und mit concentrirter Schwefelsäure versetzt. Es trat jedoch kein Geruch nach Ananasäther auf, der hätte auftreten müssen, wenn das vorliegende Product ein substituirter β-Oxybutylaldehyd gewesen wäre.

Mit salpetersaurem Silber, ebenso mit fuchsinschwefliger Säure lieferte dieser Körper von der Zusammensetzung $C^4H^7BrO^2$ die Aldehydreaction, gab jedoch weder mit Ammoniak in ätherischer, wasserfreier Lösung, noch mit saurem schwefligsaurem Kali eine krystallinische Doppelverbindung.

Brom wurde von diesem Körper noch reichlich aufgenommen, namentlich beim Erwärmen. Bei Einführung von 10 Mol. Brom entstand ein im Geruch an Bromalhydrat erinnerndes Product, das nach Uebersättigung mit kohlensaurem Natron oder Aetzkali mit gespannten Wasserdämpfen im Destillat eine schwere ölige Flüssigkeit abschied, die etwa ein Drittel des Volums des ursprünglichen Productes ausmachte. Diese Flüssigkeit hatte einen süssen chloroformähnlichen Geruch, ein specifisches Gewicht von 2,86 und einen Bromgehalt von 94,65 %, war also reines Bromoform; ein grosser Theil des ursprünglichen Körpers war also in Bromal übergeführt worden, während die Bildung des Hydrates des Bromals zugleich darauf schliessen liess, dass durch die wasserentziehende Eigenschaft der durch die Substitution sich bildenden Bromwasserstoffsäure ein anderer Theil unter Austritt von Wasser Condensationen erleidet. Es blieb in der That in dem Kolben nach Vollendung der Destillation mit gespannten Wasserdämpfen ein harzähnliches Product zurück, das zum Theil in der alkalischen Flüssigkeit sich mit röthlicher Farbe gelöst hatte. Aus dieser Lösung wurde es durch Säuren als flockiger Niederschlag gefällt. Dieses Harz hatte in compacten Massen einen muscheligen Bruch und verbreitete beim Verkohlen auf Platinblech einen terpentinähnlichen, entschieden an Colophoniumharz erinnernden Geruch. Es schied sich hierbei reichlich Kohle ab. Wurde es mit concentrirter Salpetersäure, die mit etwas rauchender Salpetersäure vermengt war, eingedampft, so entstand ein gelbes Reactionsproduct, das mit Cyankali die charakteristische granatrothe Färbung der Isopurpursäure zeigte.

Mit Aetzkali im Silbertiegel geschmolzen, lieferte dieser harzähnliche Körper eine Schmelze, die nach Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaction mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung gab.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub entstand sehr reichliche Gasentwicklung, während zugleich eine geringe Menge eines höher siedenden, flüssigen Productes gebildet wurde. Leider war die Quantität dieser letzteren Flüssigkeit zu gering, um genauere Versuche damit vorzunehmen. Das beim Erhitzen mit Zinkstaub entweichende Gas war jedenfalls ein gesättigter Kohlenwasserstoff der Methanreihe, er wurde weder von ammoniakalischer Silberchloridlösung, noch von concentrirter Schwefelsäure absorbirt, war brennbar ohne zu leuchten.

Es liegt nach obigen Reactionen die Vermuthung nahe, dass sich hier neben anderen Condensationsproducten ein echtes Harz gebildet hatte, wie ja auch bereits früher die Zugehörigkeit des durch Einwirkung von Aetzalkalien auf Acetaldehyd entstehenden sogenannten Aldehydharzes zu den echten Terpenharzen erkannt wurde. Beim Schmelzen von Aldehydharz mit KOH. entsteht: α-Oxyisophtalsäure, m-Homosalicylsäure, m-Xylenol, beim Glühen mit Zinkstaub Aethylbenzol, m- und p-Aethyltoluol und Methylnaphtalin. m-Homosalicylsäure giebt mit Eisenchlorid eine violette, m-Xylenol eine blaue Reaction. Betrachtet man nun die Reactionen und Umsetzungen, die der Körper von der Zusammensetzung $C^4H^7BrO^2$ liefert, so bleibt nur noch die eine Möglichkeit, dass derselbe eine Polymerisation eines Moleküles Monobromaldehyd mit einem Molekül intactem Aldehyd ist, oder ein Vielfaches dieser Verbindung, da die Molekularformel nicht feststeht. Da sich jedoch diese Aldehydpolymerisation durch das Eintreten der Aldehydreaction mit salpetersaurem Silber und fuchsinschwefliger Säure einerseits an den gewöhnlichen Acetaldehyd, andererseits durch das Fehlen der Doppelsalze mit Ammoniak und saurem schwefligsaurem Kali an Para- und Metaldehyd anlehnt, so ist wohl die Annahme berechtigt, dass hier eine Polymerisation zweier Moleküle Aldehyd vorliegt. Es würde dieser Aldehyd etwa der Condensation der beiden Essigsäuremoleküle in den sauren essigsauren Salzen entsprechen dürfen, deren Monobasicität ja durch das alleinige Existiren neutraler Ester dargethan ist.

An dieser Stelle möchte ich auf eine Eigenthümlichkeit des Bromoforms aufmerksam machen, die auch den Substitutionsproducten der Aethanreihe eigen zu sein scheint. Es ist dies die Eigenschaft,

bei Gegenwart von Wasser mit bedeutend herabgedrückter Siedetemperatur zu sieden. So beginnt Bromoform unter Wasser bereits bei 60° zu sieden, bevor sich also Wasserdämpfe bilden. Es geht zuerst fast reines Bromoform über. Aehnlich verhält sich Aethylenbromid, das in Berührung mit Wasser bei 90° übergeht, so dass zuerst reines Aethylenbromid übergeht, bevor noch das Wasser zum Sieden gelangt. Mit Alkoholdämpfen geht Aethylenbromid bei 77,5° über und zwar auch hier zuerst fast reines Aethylenbromid. Am leichtesten gelingt es mit verdünntem Alkohol, so dass ich diese Eigenthümlichkeit als Modus der Wiedergewinnung des Aethylenbromids aus meinen Rückständen benutzte. Mit Essigsäureäthylester geht es nicht über. Das angewandte Aethylenbromid war chemisch rein, ich hatte es aus C^2H^4 und Brom dargestellt und mich durch Elementaranalysen und Dampfdichtebestimmungen von seiner Reinheit überzeugt.

Es ist in dieser Eigenschaft des Aethylenbromids vielleicht der Grund zu suchen, dass bei den synthetischen Darstellungen des Aethylenglycols am Rückflusskühler so ausserordentlich ungünstige Resultate erzielt werden.

Jodoform.

Es blieb nun noch der zweite Theil meiner Aufgabe: Untersuchungen anzustellen, in welcher Weise die Entstehung der Anaesthetica aus Aethylalkohol zu denken ist. Es hatte sich bei der Beobachtung, dass verdünnter Acetaldehyd von Chlor glatt in Chloral und, wie ich nachzuweisen Gelegenheit hatte, von Brom glatt in Bromal übergeführt wird, die Vermuthung aufgedrängt, dass die Bildung der drei Trihalogenmethane auf einer Aldehydbildung beruhe, und dass trotz der scheinbaren Verschiedenheit der Gewinnungsmethoden doch eine Analogie bestehe. Bestärkt hatte mich in dieser Ansicht die Beobachtung, dass bei Darstellung von Bromoform aus Aethylalkohol und Brombleichkalk nach Abdestilliren des Bromoforms der ätherische Auszug des Kolbeninhaltes beim Verdampfen einen stechend riechenden Rückstand, eine Flüssigkeit hinterliess, die mit fuchsinschwefliger Säure die Aldehydreaction lieferte. Entgegen stand dieser Ansicht jedoch, dass das eine Glied in dieser Kette, das dem Chloral und Bromal entsprechende Jodal, dessen Bildung dann unbedingt als Uebergangsproduct angenommen werden musste, bisher noch nicht erhalten worden war. Andererseits stand dieser Theorie entgegen, dass nach früheren Untersuchungen der Acetaldehyd nicht im Stande

sei, nur annähernd die der Theorie entsprechende Menge Jodoform zu liefern. Dass derselbe Jodoform, und zwar in der Kälte, zu liefern im Stande sei, das wurde ja nicht bestritten und war bereits von Lieben[1] nachgewiesen worden. Auf der Ansicht, dass Jodoform nicht die der Theorie entsprechende Menge Jodoform zu liefern im Stande sei, ist sogar eine Methode des quantitativen Nachweises des Acetons im Methylalkohol gegründet, da 0,1 g Acetaldehyd nur 0,028 g Jodoform gebe. Krämer, Berl. Ber. **13.** 1009, der diese Methode veröffentlichte, verfuhr auf die Weise, dass er 10 ccm Doppelnormalnatronlösung mit 1 ccm des zu untersuchenden Alkohols schüttelte und 5 ccm Doppelnormaljodlösung unter erneutem Schütteln zusetzt. Das nach einiger Zeit abgeschiedene Jodoform wurde mit alkoholfreiem Aether aufgenommen, 5 ccm des Aethers verdunstet und aus dem Rückstand, der Jodoform ist, das Aceton berechnet.

Jedenfalls wurden diese Versuche bei Aldehyd zu früh unterbrochen, denn mischt man Acetaldehyd mit zwanzigprocentiger Sodalösung und trägt in das in einer Kältemischung stehende Gemisch in kleinen Portionen Jod ein, so ist die Ausbeute an Jodoform doch eine ganz andere, die der Theorie doch etwas mehr entspricht. Ich erhielt auf diese Weise aus 1,35 g Acetaldehyd 3,5 g Jodoform, also 29 Proc. der theoretischen Ausbeute.

Bei einem zweiten, in derselben Weise ausgeführten Versuch, der vor seiner Vollendung unterbrochen wurde, erhielt ich aus 2,89 g Acetaldehyd 6,1 g Jodoform.

Bedenkt man hierbei, dass die Versuche im Sommer ausgeführt wurden, wo gewiss durch die hohe Flüchtigkeit des Aldehyds ein Verlust unvermeidlich ist, dass sich ferner durch die oxydirende Wirkung der unterjodigen Säure deutlich nachweisbare Mengen von Essigsäure gebildet hatten, so ist es wohl kaum zweifelhaft, dass Aldehyd im Stande ist, die der Theorie entsprechende Menge Jodoform zu liefern. Dass Aceton mit grösserer Leichtigkeit Jodoform liefert, als Acetaldehyd, ist wohl erklärlich, da wir Aceton betrachten können als den Aldehyd des secundären Propylalkohols, und sich ja die Isoalkohole und Isofettsäuren als besonders reactionsfähig erwiesen haben, namentlich werden Substitutionen an ihnen am raschesten und am leichtesten ausgeführt. Ferner werden Ketone

---

1) Annal. Chem. Suppl. 7, 227.

durch oxydirende Mittel gespalten, während Aldehyd die entsprechende Säure bildet.

Aldehyd wird durch Jod nicht substituirt. Es beruht dies auf der geringen Affinität des Jodes zum Wasserstoff, die gebildete Jodwasserstoffsäure reducirt durch ihren Zerfall in Jod und Wasserstoff sofort wieder das eben entstandene Substitutionsproduct. Ist dagegen eine Verbindung vorhanden, welche die entstehende Jodwasserstoffsäure sofort zu binden im Stande ist, so entstehen jodsubstituirte Producte. Solche, die Jodwasserstoffsäure bindende Körper sind Jodsäure und unterjodige Säure im freien Zustand, da sich beide mit ihr umsetzen in Jod und Wasser. Dieses Jod in statu nascendi unterstützt zugleich sehr wesentlich die Reaction. Gebundene, als Salz vorhandene, Jodsäure kann hier nicht in Betracht kommen, da Jodsäure eine stärkere Säure ist als Jodwasserstoffsäure, also nicht in diesem Sinne reagiren kann.

Während ich mit diesen Arbeiten beschäftigt war, erschien eine Mittheilung, nach der es Chautard gelungen ist, aus mit Wasser verdünntem Acetaldehyd durch Einwirkung von Jod neben Jodsäure Monojodaldehyd zu erhalten. Er lässt das freie Jod aus der ätherischen Lösung des Reactionsproductes durch Quecksilber fortnehmen. Leider sind jedoch die Quecksilberverbindungen des Jods in Aether leicht löslich, so dass man beim Verdunsten der ätherischen Lösung recht störende Ausscheidungen von Quecksilberjodid und Quecksilberjodür erhält. Etwa in Lösung verbleibendes Queksilbersalz giebt ausserdem beim Versetzen mit einem Alkali Fällung des gelben Quecksilberoxyds. Das spec. Gewicht wird auch jedenfalls durch einen Gehalt an diesem Salz sehr beeinflusst. Dass jedoch die Umsetzung jener einfachen Formel entspreche, dürfte wohl den bisher existirenden Anschauungen über die Substitution der Halogene widersprechen, nach denen bei Anwendung eines Moleküls des Halogens ein Atom substituirt wird, während sich ein Molekül Halogenwasserstoff ausscheidet. Es dürfte wohl der Process nicht in dieser einfachen, von Chautard aufgestellten Formel seinen Ausdruck finden, nach der die Bildung von Monojodaldehyd folgendermaassen erfolgen soll.

$$5\,CH^3COH + 4\,J + HJO^3 = 5\,CH^2JCOH + 3\,H^2O.$$

Die ausgeschiedene Jodwasserstoffsäure setzt sich vielmehr mit der Jodsäure um, $5\,HJ + HJO^3 = 6\,J + 3\,H^2O$, ein secundärer Process, der jedoch die Substitution sehr fördern muss.

Es bilden sich bei einer derartigen Behandlung des Aldehyds sofort nebenher auch weitergehende Substitutionen, und habe ich Grund zur Vermuthung, dass sogar Jodal gebildet wird. Ich behandelte nämlich in obiger Weise mit überschüssigem Jod und Jodsäure wässerigen Aldehyd anfangs in der Kälte, später bei etwas höherer Temperatur. Es trat reichlich Substitution ein, das Jod wurde fast vollständig aufgenommen und es schied sich am Boden des Gefässes eine ölige, äusserst stechend riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit ab. Diese ölige Schicht wurde durch Abgiessen der wässerigen Schicht isolirt und noch kurze Zeit mit Jod und Jodsäure behandelt. Wurde dieselbe jetzt mit überschüssiger Aetzkalilösung versetzt, so erstarrte sie zu einer kompacten Masse von Jodoform, während zugleich in grosser Menge ameisensaures Salz gebildet wurde. Die Umsetzung in Jodoform war so vollständig, dass selbst die Form der ursprünglichen Aldehydsubstanz in der kompacten Jodoformmasse erhalten blieb. Das alkalische Filtrat wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand einige Zeit auf etwa 150° erhalten, sodann mit absolutem Alkohol ausgezogen, in dem, wie ich mich überzeugte, ameisensaures Natron etwas löslich ist. Es wird hierdurch vermieden, dass sich beim Versetzen mit einer Säure Jod ausscheidet, da auf diese Weise das jodsaure Salz zurückbleibt. Der alkoholische Auszug wurde dann wieder eingedampft, auf 150° längere Zeit erhitzt, um jede Spur von Alkohol etc. zu entfernen, und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Aus dieser sauren Lösung wurde dann das Jod mit überschüssiger Silberlösung gefällt, das Filtrat, das die Ameisensäure enthalten musste, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und erwärmt. Es trat sofort Reduction des Silbers ein.

Wurde die mit Silberlösung jodfrei gemachte saure Lösung des Rückstandes der Destillation unterworfen, so ging ein Destillat über, das Quecksilberoxyd zu Quecksilber, Quecksilberchlorid zu Calomel reducirte. Mit unterschwefligsaurem Natron kann hier das Jod nicht entfernt werden, da bei der Destillation die mit übergehende schweflige Säure dieselben Reactionen liefert, wie die Ameisensäure.

Alle Versuche, diesen in Jodoform und Ameisensäure zerfallenden Körper in einer solchen Reinheit darzustellen, dass Elementaranalysen mit ihm vorgenommen werden konnten, sind an der leichten Zersetzbarkeit desselben gescheitert. Selbst in Kohlensäure-

atmosphäre zersetzt sich der Körper unter Jodabscheidung. Da man mit Quecksilber nicht operiren kann, um das Jod vollständig zu entfernen, weil in dem anzuwendenden Aether die Jodide des Quecksilbers löslich sind, so operirte ich mit schwefelsaurem Silber. Es gelang mir auch, in einem verschlossenen Gefässe das Jod vollständig aus der ätherischen Lösung zu entfernen; als ich jedoch die farblose ätherische Lösung einen Moment mit Luft in Berührung brachte, trat wieder durch Jod-Abscheidung verursachte Rothfärbung ein. Ich musste daher nach den verschiedenartigsten, vergeblichen Versuchen davon absehen, ihn jodfrei darzustellen und in Folge dessen eine Formel für ihn aufzustellen. Es kann jedoch wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass hier Jodal vorlag. Die Bedingungen für die Substitution des Jods sind hier erfüllt und es tritt in der That Substitution ein. Als Endproduct einer Substitution des wässerigen Aldehyds durch die beiden anderen Halogene, Chlor und Brom, geht nun ein trisubstituirter Aldehyd hervor, der mit Alkali sich zersetzt in Trihalogenmethan und Ameisensäure. Auch hier haben wir bei Einwirkung von Jod auf Aldehyd, das durch die Gegenwart von Jodsäure substituirend wirkt und das sich ja im Uebrigen in allen Reactionen analog den beiden anderen Halogenen verhält, ein Endproduct erhalten, das sich bei Einwirkung eines Alkalis spaltet in Trijodmethan und Ameisensäure, das also ohne Zweifel Trijodaldehyd, Jodal war. Auch das mit dem Product geschüttelte Wasser nahm eine beträchtliche Quantität desselben auf und schied, obgleich vollkommen jodfrei, bei Versetzen mit einem Alkali sofort reichlich Jodoform ab.

Wurde nicht die zur Jodalbildung nöthige Menge Jod dem wässerigen Aldehyd zugesetzt, so erhielt ich ein Product, das wohl mit einem Alkali Jodoform bildete, es blieb jedoch neben dem Jodoform eine gelbe, stechend riechende Flüssigkeit auf dem Boden des Gefässes, die jedenfalls ein niedriger substituirter Aldehyd war. Wenn Chautard aus Monojodaldehyd Jodoform erhielt bei Behandlung mit einem Alkali, so wird dies wohl auf vorhandenes freies Jod zurückzuführen sein, oder es war überhaupt Jodal gebildet vorhanden. Wird also ein wässeriger Aldehyd mit Jod behandelt bei Gegenwart eines Körpers, der die durch die Substitution entstehende Jodwasserstoffsäure in einer Weise bindet, dass Jod in statu nascendi entsteht, so bildet sich ein Reactionsproduct, das durch ein Alkali in Jodoform und Ameisensäure gespalten wird.

Diese Bedingungen sind aber bei der Bildung von Jodoform aus Aldehyd und Sodalösung durch Einwirkung freien Jods erfüllt.

Bringen wir eine Sodalösung mit Jod zusammen, so bildet sich in der Kälte unterjodige Säure und Jodnatrium, während nur in der Siedehitze sich auschliesslich jodsaures Natrium und Jodnatrium bildet. Die unterjodige Säure ist hier in freiem Zustande vorhanden, da sie von Kohlensäure ausgetrieben wird, also überhaupt nicht im Stande ist, die Kohlensäure aus dem Sodamoleküle zu verdrängen. Tritt in der Hitze Jodsäurebildung ein, so wird diese sofort an Natrium gebunden, da sie selbst stärker ist als die Jodwasserstoffsäure. Hierdurch verliert jedoch die Jodsäure die Fähigkeit, im Sinne der Jodoformbildung zu wirken. Es ist von grosser Wichtigkeit für den Process, dass die unterjodige Säure in freiem Zustande vorhanden ist.

In den Jahresberichten über die Fortschritte der Chemie vom Jahre 1883 Seite 281 ist von W. B. Dunstan und Ransom darauf hingewiesen worden, dass bei Einwirkung von Chlor auf Sodalösung in der Kälte sich freie unterchlorige Säure und Chlorkalium bilde; nur zu Anfang sei die unterchlorige Säure als Salz vorhanden, würde jedoch frei, sobald durch das eintretende Chlor ein stärkerer Kohlensäurestrom entstehe. In einer Jodkalium enthaltenden Sodalösung kann sich Jod Tage lang trotz der Alkalescenz der Flüssigkeit in Lösung erhalten. Die Zersetzung des Sodamoleküls geht in der Kälte nur langsam vor sich.

Alle diese Thatsachen waren nur dazu angethan, meine Vermuthung, dass die Entstehung des Jodoforms aus Aethylalkohol auf einer Aldehydbildung beruhe, zu verstärken. Es bedurfte ja nur der Umwandlung eines geringen Procentsatzes des zur Darstellung des Jodoforms nach unseren üblichen Methoden angewandten Aethylalkoholes in Aldehyd, um die Ausbeute an Jodoform zu liefern, die die Industrie bei der Darstellung im Grossen erhält.

Um in dieser Richtung Aufschluss zu erhalten, wurden folgende zwei Versuchsreihen angestellt.

Erstens wurde ein Theil Acetaldehyd mit zehn Theilen einer zwanzigprocentigen Sodalösung gemengt und in kleinen Portionen bei constanter guter Abkühlung Jod zugesetzt. Die hierbei auftretenden Producte wurden mit denjenigen einer zweiten Versuchsreihe verglichen, die in der Weise ausgeführt wurde, dass dieselbe Menge Aethylalkohol in obiger Weise mit Jod behandelt wurde, nur mit

dem Unterschied, dass das Gemisch auf 70° erhalten und der ganze Process in der Wärme ausgeführt wurde.

Wurde in das in einer Kältemischung stehende Gemisch von Aldehyd und Sodalösung Jod eingetragen, so umgab sich das Jod sofort mit einer trüben Zone von Jodoform. Nach und nach wurde die Lösung durch in dem gebildeten Jodnatrium gelöstes Jod roth gefärbt. Diese Färbung verschwand jedoch stets wieder nach kurzem Stehen, und Jodoform schied sich ab. Eine äusserst schwache Gasentwickelung war in der Flüssigkeit wahrzunehmen. Trat eine solche Blase in ein vorgelegtes Gefäss, das mit Ammoniak versetzte Baryumchloridlösung enthielt, so wurde sie sofort unter Trübung absorbirt. Der grösste Theil der Kohlensäure wurde also jedenfalls zur Bildung von saurem kohlensaurem Natrium verwandt.

Wurde das auf dem Dampfbade auf 70° erwärmte Alkoholgemisch mit Jod versetzt, so bidete sich das Jodoform ebenfalls nur in nächster Umgebung des eingeführten Jods als trübe Zone. Es trat reichlich Gasentwickelung ein. Um zu untersuchen, ob ausser Kohlensäure ein anderes Gas gebildet wurde, wurde das entweichende Gas, nachdem alle Luft mit einem Kohlensäurestrom verdrängt worden war, mit dem Kohlensäurestrom in einen mit Kalilauge gefüllten kleinen Glasgasometer geleitet. Das Gas wurde vollständig absorbirt, es wurde also ausser Kohlensäure kein Gas entwickelt. Wahrscheinlich rührt diese Kohlensäure zum grössten Theil von in der Hitze zersetztem saurem kohlensaurem Natron her. Um zu sehen, ob sich in der Flüssigkeit Jodkalium und jodsaures Kalium oder beim Aldehyd Jodkalium und unterjodige Säure, da in der Kälte zunächst diese gebildet werden, noch in dem Verhältniss vorfinden, unter dem sie von Sodalösung aufgenommen werden, wurde zunächst ein bestimmtes Volum des Alkoholfiltrates mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung titrirt. Die gefundene Jodmenge wurde auf Jodsäure berechnet. Alsdann wurde ein gleiches Volum im Dampfbade zur Trockne verdampft und, mit Thierkohle gemengt, geglüht, um das jodsaure Salz zu reduciren zu Jodnatrium. Es wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen, filtrirt und mit salpetersaurem Silber das Jod gefällt und gewichtsanalytisch bestimmt. Nach Abzug des vorhin als Jodsäure bestimmten Jods ergab sich ein bedeutender Ueberschuss von Jodnatrium gegenüber dem jodsauren Natrium. Das Verhältniss 5 : 1 war in 10 : 1 umgewandelt.

Noch überraschender war das Resultat bei der Aldehydmischung. Der in einer Eiskühlung stehenden Flüssigkeit wurde ebenfalls ein bestimmtes Volum entnommen und in obiger Weise untersucht. Das Resultat war auffallend, von 7,3 Proc. aufgenommenen Jods fanden sich nur 0,0206 Proc. Jod, durch Schwefelsäure ausgeschieden, vor.

Es zeigt dies, dass die unterjodige Säure in der Bildung des Jodoforms eine grosse Rolle spielt, während die in der Alkoholmischung reichlich vorhandene Jodsäure nicht im Sinne der Jodoformbildung verwendet werden kann. Auch ist die procentische Ausbeute von Jodoform in der Aldehydmischung eine ungleich grössere.

Da ich Ameisensäure im Filtrat der beiden Darstellungsweisen des Jodoforms vermuthete, so dampfte ich von beiden eine Quantität ein und behandelte den erhitzten Verdampfungsrückstand in der bereits früher beschriebenen Weise mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure, fällte mit salpetersaurem Silber die saure Flüssigkeit aus und erwärmte das Filtrat nach Uebersättigung mit Ammoniak.

Bei den Verdampfungsrückständen beider Mischungen liess sich die Ameisensäure nachweisen. Aus beiden wurde durch Destillation der sauren Lösung ein Destillat erhalten, das Quecksilberoxyd zu Quecksilber und Quecksilberchlorid zu Calomel reducirte.

Ferner konnte bei beiden Mischungen mit der Kakodylreaction die Essigsäure nachgewiesen werden.

Es treten also bei der Darstellung von Jodoform aus Alkohol und aus Aldehyd genau dieselben Zersetzungsproducte auf, wie bei der Bildung von Bromoform. Es ist dies ein neuer Beweis, dass die Bildung von Jodoform aus Aethylalkohol auf einer Aldehydbildung beruht.

Es blieb jetzt nur noch zu untersuchen übrig, ob Alkohol unter den Bedingungen, unter denen wir Jodoform aus ihm erhalten, in der That Aldehyd bildet. Ist dies der Fall, so kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass sich aus dem Aethylalkohol zunächst durch die oxydirende Wirkung der freien unterjodigen Säure Aldehyd bildet, der dann ebenfalls durch das Vorhandensein von freier unterjodiger Säure neben freiem Jod zu Trijodaldehyd substituirt wird. Die Alkalescenz der Flüssigkeit ist dann weiter die Ursache des Zerfalls des sehr unbeständigen Trijodaldehyds in Jodoform und Ameisensäure. Zu diesem Zwecke musste ich mir zunächst einen absolut aldehydfreien Aethylalkohol herstellen und hatte ich Gelegenheit, hierbei zu erfahren, wie schwierig es ist, dies Ziel zu erreichen. Durch eine fractionirte Destillation

des absoluten Alkohols gelang es mir nicht, selbst nicht mit Hülfe des Hempel'schen Kühlrohres, einen absolut aldehydfreien Alkohol zu erlangen, stets gab fuchsinschweflige Säure die charakteristische, wenn auch nur schwach auftretende violette Färbung, die das Vorhandensein von Spuren von Acetaldehyd kennzeichnet. Es gelang mir erst, den Aldehyd vollständig zu entfernen, nachdem ich den verdünnten Alkohol mit schwefliger Säure gesättigt hatte, wodurch der Aldehyd zu Alkohol reducirt wird. Zu den Versuchen zog ich durch fractionirte Destillation ein beliebiges Quantum ab, nachdem die schweflige Säure vollständig verjagt worden war. Ein so behandelter Alkohol giebt mit durch schweflige Säure entfärbter Fuchsinlösung keine Aldehydreaction mehr.

Ich versetzte nun diesen aldehydfreien Alkohol mit Sodalösung und gab eine geringe Menge freies Jod hinzu. Es trat nach einiger Zeit in der Kälte eine schwache Trübung ein, die von geringen Mengen Jodoform herrührte, das sich sehr langsam gebildet hatte. Ich entnahm dem Inhalte des Kölbchens eine geringe Menge der Flüssigkeit, entfernte das in Lösung befindliche freie Jod mit unterschwefligsaurem Natrium und versetzte mit fuchsinschwefliger Säure. Sofort trat deutliche violette Färbung ein, Aldehyd war demnach gebildet.

Das Gefäss mit der Jodoformmischung wurde nun einige Zeit sich selbst überlassen, bis das freie Jod vollständig verschwunden war. Hierauf wurde wieder mit fuchsinschwefliger Säure versetzt, jedoch ohne Reaction auf Aldehyd. Auf dem Boden des Kölbchens befand sich eine nicht unerhebliche Menge Jodoform, offenbar das Umwandlungsproduct des vorher vorhandenen Aldehyds. Dieser Process verläuft äusserst glatt, mit der letzten Spur freien Jods verschwindet auch der Aldehyd. Sofort trat wieder Aldehyd auf, sobald Jod zugesetzt wurde; die Jodoformbildung geht auf diese Weise ruhig in der Kälte von statten. Die unterjodige Säure wurde bei diesem Processe ebenfalls vollständig zur Umsetzung verwandt.

Um zu erfahren, ob vielleicht das freie Jod die Oxydation des Alkohols zu Aldehyd bewirke, löste ich in mit schwefliger Säure aldehydfrei gemachtem Alkohol Jod auf, verdünnte mit etwas Wasser und liess einige Zeit stehen. Es bildete sich jedoch kein Aldehyd, selbst nicht während des Erhitzens. Wurde jedoch Sodalösung dieser alkoholischen Jodlösung zugesetzt, so trat momentan Aldehyd auf. Es ist also die unterjodige Säure, die die Oxydation des Alkohols

zu Aldehyd bewirkt. Durch diese Sauerstoffabgabe der unterjodigen Säure wird nochmals eine Quelle für Jod in statu nascendi eröffnet, da die entstehende Jodwasserstoffsäure sich ebenfalls mit noch unveränderter unterjodiger Säure umsetzt in Jod und Wasser. Auch der Aldehyd befindet sich also in statu nascendi, wird also wohl mit besonderer Leichtigkeit substituirt werden.

Der ganze Process der Jodoformbildung aus Aethylalkohol, Sodalösung und Jod findet also in folgenden Formeln seinen Ausdruck:

1) $Na^2CO^3 + 2J + H^2O = HOJ + NaJ + NaHCO^3$,

2) $C^2H^6O + HOJ = C^2H^4O + HJ + H^2O$,

3) $HJ + HOJ = 2J + H^2O$,

4) $C^2H^4O + 6J + 3HOJ = CJ^3(COH) + 6J + 3H^2O$,

5) $CJ^3(COH) + NaHCO^3 = CHJ^3 + HCOONa + CO^2$.

Auf derselben Umsetzung beruht die Bildung von Chloroform und Bromoform aus Bleichkalk und Aethylalkohol, wenn auch auf den ersten Blick diese Bildungsweise mit obiger Theorie in Widerspruch zu stehen scheint. Die unterchlorige Säure ist hier als Salz vorhanden, kann also nicht Chloroform bilden. Betrachtet man jedoch die Wirkung des Chlorkalks auf Aethylalkohol und die bei dem Process auftretenden Erscheinungen, so kann auch eine Erklärung für diese Bildungsweise des Chloroforms und Bromoforms nicht schwer fallen. In den Jahresberichten über die Fortschritte der Chemie vom Jahre 1856, 302 veröffentlicht Schlieper eine Abhandlung über das Verhalten von Chlorkalklösungen beim Erhitzen. Er sagt dort: „Verdünnte Chlorkalklösungen geben beim Kochen keinen Sauerstoff, sondern es bildet sich aus $\grave{C}aO^2Cl^2$: $\grave{C}aCl^2$ und $\grave{C}a(ClO^3)^2$, concentrirte Lösungen entwickeln dagegen schon bei 100^0, auch ohne zu kochen, Sauerstoff und zwar 8 Stunden lang. Die Ausbeute an chlorsaurem Kalk wurde immer geringer, je concentrirter die Lösung war.“ Bei der Darstellung des Chloroforms wendet man nun nicht Lösungen von Chlorkalk an, sondern derselbe ist mit Wasser nur zu einem Brei angerührt, muss also in dieser Form mit ganz besonderer Leichtigkeit Sauerstoff abgeben.

Hierauf lässt ja auch die starke Erhitzung des Gemisches schliessen. Durch Behandlung von Aethylalkohol mit Chlorkalk wird daher ein äusserst energischer Oxydationsprocess eingeleitet. Alle derartige energische Oxydationsprocesse haben nun die Wirkung, dass gleich verschiedene Producte nebeneinander auftreten, und ein

Theil der organischen Substanz scheint gleich zu Wasser und Kohlensäure oxydirt zu werden. Bereits Liebig theilte im I. Band seiner Annalen in einer Abhandlung über die Wirkung des Chlorkalks auf Aethylalkohol mit, dass beim Erhitzen einer klaren Chlorkalklösung „mit Alkohol sich häufig ein weisser Niederschlag“ absetze, der aus kohlensaurem Kalk, gemengt mit etwas Aetzkalk, bestehe. Essigsäure habe er nicht nachweisen können. Es habe sich während der ganzen Reaction nicht die geringste Menge Kohlensäure entwickelt.

Auch Kolbe spricht sich, wie folgt, aus:

„Als Nebenproducte bei der Chloroformdarstellung aus Aethylalkohol und Chlorkalk entstehen ausser Chloroform hauptsächlich Kohlensäure und Ameisensäure.“ — Diese durch den Oxydationsprocess aus Aethylalkohol sich bildende Kohlensäure ist es aber, die den ganzen Process der Chloroformbildung einzuleiten im Stande ist. Sie befreit als stärkere Säure sofort die unterchlorige Säure, während sie selbst als kohlensaurer Kalk gefällt wird. Die unterchlorige Säure verwandelt sich durch Sauerstoffabgabe an den oxydationsfähigen Alkohol in Salzsäure, die sofort mit der vorhandenen unterchlorigen Säure zerfällt in freies Chlor und Wasser. Vielleicht befreit ein Theil dieser Salzsäure, sowie der durch die Substitution des Aldehyds entstandenen ebenfalls unterchlorige Säure. Es sind demnach auch hier verschiedene Phasen zu unterscheiden:

1) $CaO^2Cl^2 + CO^2 + H^2O = 2HOCl + CaCO^3$,

2) $C^2H^6O + HOCl = C^2H^4O + HCl$,

3) $HCl + HOCl = 2Cl + H^2O$,

4) $C^2H^4O + 6Cl = CCl^3COH + 3HCl$,

5) $CCl^3COH + CaO^2H^2 = 2CHCl^3 + (HCOO)2Ca$.

Im Wesentlichen liegt derselbe Process wie bei der Jodoformbildung vor, auch hier ist es innerhalb des Reactionsgemenges die Alkalescenz, die den Zerfall des Chlorals in Chloroform und Ameisensäure bewirkt. Es ist ja eine bekannte Thatsache, dass es nicht gelingt, den Aetzkalk vollständig in Chlorkalk umzuwandeln, sondern dass der Chlorkalk stets eine Quantität unveränderten Aetzkalks enthält. Es ist also nicht das unterchlorigsaure Salz, sondern die in freiem Zustande vorhandene unterchlorige Säure, die auch hier die Umsetzung bewirkt.

Dass durch Elektrolyse einer alkoholischen Lösung von Chlor-Brom-Jodkalium die Anaesthetica entstehen, ist ebenfalls leicht erklär-

lich, wenn wir bedenken, dass hierbei durch Einwirkung des elektrolytischen Sauerstoffs Acetaldehyd entsteht, der durch das aus dieser Zersetzung resultirende Halogen substituirt wird zu Trihalogenaldehyd. Durch dieselbe Zerlegung wird auch zugleich durch Vereinigung des Kaliummetalles mit Wasser die Alkalescenz erzeugt, die die Bildung des Trihalogenmethans bewirkt. Bei der Einwirkung von elektrolytischem Sauerstoff fand Renard gebildet: H, HCOOH, $CH^3COOC^2H^5$, Aldehyd, Acetal und ein Körper von der Zusammensetzung $C^4H^{10}O^2$.

Dass bei der Darstellung des Jodoforms ein Kohlensäurestrom eingeleitet werden muss, spricht wieder für die obige Theorie; durch denselben wird unterjodige Säure, die sich durch Aufnahme des Jods durch Aetzkali gebildet hat, frei und auf diese Weise die Bedingungen für eine Jodsubstitution des Aldehyds erfüllt.

Für die Darstellung des Bromoforms und Jodoforms werden sich nun auf Grund der vorliegenden Versuche und deren Resultate folgende Methoden empfehlen lassen:

Für Bromoform empfiehlt sich, wie bereits oben näher erörtert, das Aceton als Ausgangsmaterial nach der ebenfalls bereits früher ausführlich beschriebenen Methode mit Sodalösung und Brom bei 50^0 zu wählen. Das abgeschiedene Bromoform wird nach dem Entwässern mit Calciumchlorid und Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure im Kohlensäurestrom rectificirt.

Für die Jodoformdarstellung würde sich dagegen als Ausgangsmaterial ein etwa 20—25 Proc. Aldehyd enthaltender Alkohol empfehlen. Derselbe wird mit dem zehnfachen Gewicht einer Sodalösung gemengt und Jod eingetragen. Der ganze Process verläuft ohne jede Wärmeanwendung vollkommen in der Kälte. Das Gemisch wird unter zeitweiligem Umrühren sich selbst überlassen. Die Jodoformabscheidung geht unter diesen Umständen ruhig von Statten.

Vielleicht würde es sich empfehlen, von vornherein eine geringe Quantität Jodnatrium zuzusetzen, da durch dasselbe Jod in Lösung geht, und dadurch der Process beschleunigt wird.

Als Nebenproduct wird ein fast vollkommen jodsäurefreies Jodnatrium gewonnen, da die zuerst gebildete unterjodige Säure vollständig für die Umsetzung des Aldehyds in Jodoform verbraucht wird.

Mittheilungen aus dem Pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.

1. Ueber das fette Oel der Hirse und dessen krystallisirbaren Gemengtheil.

Von Dr. Georg Kassner, Assistent am pharmaceutischen Institut.

Obwohl die Früchte der Ceralien schon seit undenklichen Zeiten ihres hohen Stärke- und Proteïngehaltes wegen als Nahrungsmittel dienen, so ist es doch bisher noch wenig bekannt, dass dieselben auch Oel enthalten, ebensowenig ist die Zusammensetzung desselben erforscht. Oel und Fett kommen allerdings in den meisten der hierher gehörigen Körnerfrüchte nur in verhältnissmässig kleinen Procentzahlen vor, woraus es sich auch erklären mag, weshalb die Fettkörper der Getreidearten bisher noch wenig studirt worden sind.

Nach König's[1] Angaben enthalten z. B.:

Weizen	1,70	Proc. Fett	d. h. Aetherextract,
Roggen	1,71	- -	-
Gerste	2,12	- -	-
Hafer	6,04	- -	-
Mais	4,76	- -	-

Die Extraction so geringer Quantitäten Oel zum Zwecke technischer Verwerthung lohnte bisher wahrscheinlich nicht, daher unterblieb wohl auch die Darstellung dieser Pflanzenstoffe und verzögerte sich damit auch die genaue Kenntniss ihrer chemischen Natur.

Wenn wir auf den Ort des Vorkommens der Oele im Getreidekorn zurückgehen, so zeigt uns die mikroskopische Betrachtung, dass es vorzugsweise die peripherischen Schichten des Kornes sind, welche die Oeltröpfchen enthalten, dass der Kern desselben dagegen nur aus fast reiner Stärke, welche dicht in Zellen eingepfropft ist, besteht. Bei den Verarbeitungsprozessen der Getreidekörner aber werden in den Mühlen grade die erwähnten Schichten abgestossen und dadurch mit verschiedenen Namen bezeichnete Abfallproducte erhalten, welche trotz ihres verhältnissmässig geringen Werthes unter Umständen recht viel Oel und Fett besitzen können.

Dergleichen Producte gewinnt man nach verschiedenen Verfahren, welche sich ganz der Natur der Getreideart anpassen, wie z. B. durch Poliren, Schälen, Putzen, Schroten und Mahlen. Reis

---

1) König, Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. Berlin 1880.

unterliegt z. B. einer Schälung, Hirse einer Politur; bei beiden werden durch die erwähnten Prozesse die äussersten Schichten unterhalb und sammt der sogenannten Silberhaut entfernt und dadurch ein der Kleie anderer Körnerfrüchte analoges Product gewonnen.

Ich gelangte nun in den Besitz einer Probe solcher Abfälle von der Verarbeitung der Hirse, welche bei dieser Polirmehl genannt werden, und war erstaunt über den hohen Fettgehalt der erhaltenen Proben.

Die analytische Untersuchung ergab in

I. 18,64 Proc., in II. 18,8 Proc. Oel;

in einem Falle, nämlich bei dem sogenannten Staubkammermehl, stieg der Gehalt an Oel sogar bis auf 25 Procent.

Ich zog nun, um die Qualität des Oeles, von dem bisher kaum etwas Näheres bekannt ist, zu untersuchen, eine grössere Probe fraglicher Rückstände in dem Mohr'schen Extractions-Apparat mittelst Aether aus und gewann nach Verdampfung des Letzteren ein hellgelbes Oel von schwachem, angenehmem Geruch. Der Geschmack desselben war dagegen weniger befriedigend, anfangs milde, erregte es nach einigen Minuten starkes Kratzen im Halse; es lag daher hier ein saures Oel vor, obwohl es keinen ranzigen Geruch besass.

Merkwürdig verhielt sich das Oel gegen starken (96 procent.) Alkohol, von dem es in jedem Verhältnisse ohne Trübung aufgenommen wurde. Auf Zusatz von etwas Wasser trübte sich diese Lösung und liess nach dem Schütteln 2 Schichten erkennen, von denen die obere, den weitaus grössten Theil des Alkohols enthaltend, an Volumen die untere um circa das vierfache übertraf und einen stark sauren Charakter zeigte; die untere dagegen enthielt zwar auch noch etwas Alkohol, war aber nicht so sauer und zeigte nach der Trennung einen erträglichen Geschmack; dies schien daher der neutrale Theil des Hirseöls zu sein. Während der Bereitungsweise des Oeles zeigte sich beim Verjagen des Aethers, dass das Oel allmählich trübe wurde und dass schliesslich, nachdem aller Aether abdestillirt war, Flitterchen in dem ersteren herumschwammen. Es waren dies kleine Krystalle, welche durch Filtration von dem Hirse-Oele getrennt wurden und durch Waschen mittelst Aether fast vollkommen gereinigt werden konnten. —

Das saure Oel der Hirse, von dem ich anfangs vermuthete, dass es wesentlich Oleïnsäure enthalte, gab jedoch, mit Kupferspähnen

und Salpetersäure erwärmt, die Elaïdin-Reaction nicht. Dies sowohl als der Umstand, dass eine kleine Probe des Oeles, auf eine Glasplatte gestrichen, nach Verlauf mehrerer Tage zu einer durchsichtigen und glänzenden, zwar noch ein wenig klebrigen Haut eingetrocknet war, liess erkennen, dass wir es mit einem trocknenden Oel zu thun hatten. Es ist dies eine bemerkenswerthe Thatsache, dass das fette Oel aus den Früchten einer unserer angebauten Gramineen in die Klasse der an der Luft durch Sauerstoff-Aufnahme fest werdenden Oele gehört, welche bekanntlich gegenüber der Gruppe der oleïnhaltigen minder zahlreich vertreten sind. Es ist zu erwarten, dass sich unter den übrigen Gramineen-Oelen noch solche mit ähnlichem Verhalten finden werden.

Um die Art der Säure zu bestimmen, wurde eine Probe von 100 g des Hirseöls mit Bleioxyd und geringen Mengen Wasser im Wasserbade verseift und das entstandene Bleipflaster wiederholt durch Wasser ausgewaschen und durchgeknetet. Die wässerige Flüssigkeit wurde eingedampft, um das Glycerin zu erhalten und dasselbe nach Filtration seiner alkoholischen Lösung und darauf erfolgender vorsichtiger Verdunstung des Alkohols zu wägen. Allein es zeigte sich hierbei im Rückstande keine Spur von Glycerin. — Das Hirseöl ist demnach kein Glycerid, macht also auch hierin eine Ausnahme von den übrigen Pflanzenölen.

Die Bleiverbindung der Säuren des Hirseöls wurde jetzt mit Aether behandelt, in welchem der grösste Theil derselben löslich war. Der eingedunstete Aetherauszug ergab 138,4 Proc. Rückstand; sein Bleigehalt betrug 30,79 Proc. Folglich bestanden 95,81 Proc. des Hirseöles aus flüssiger, ein ätherlösliches Bleisalz gebender Oelsäure. Da der procentige Bleigehalt des ölsauren Bleis gegen 26,93 Proc. beträgt, der des leinölsauren gegen 29,11 Proc., so nähert sich nach diesem Befunde die in dem dargestellten ätherlöslichen Bleisalz enthaltene Säure, was die Höhe des Molekulargewichtes anbelangt, sehr der Leinölsäure. Auch andere Erscheinungen sprechen für die Aehnlichkeit beider Säuren; so erhielt ich z. B. durch Einwirkung von Brom, welches unter grosser Erwärmung und Entwicklung von Bromwasserstoff aufgenommen wurde, eine hübsch krystallisirte, in Aether lösliche Bromölsäure, deren nähere Untersuchung noch vorzunehmen ist.

Der in Aether unlösliche Theil der Bleiverbindungen des Hirseöls wurde mit Wasser und Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene

Säure wurde mit Aether aufgenommen und letzterer filtrirt. Der Verdunstungsrückstand ergab eine weisse, bei 48° schmelzende Masse; die Menge derselben betrug 4 Proc. von der des Hirseöls.

Um zu sehen, ob diese Substanz ein einheitlicher Körper oder ein Gemisch verschiedener fester Säuren sei, wurde dieselbe in heissem Alkohol gelöst und die nach dem Erkalten gewonnenen Krystalle abgepresst und deren Schmelzpunkt bestimmt. Er lag jetzt bei 58,0° C.; eine weitere Umkrystallisation ergab eine Säure vom Schmelzpunkt 69° C.; es lag also in den festen Säuren ein Gemisch vor. Das bei 69° schmelzende Product erstarrte schön krystallinisch, war wachsartig weich und liess sich zwischen den Zähnen kauen. Leider hinderte Mangel an Substanz die weitere Untersuchung. —

Die oben schon erwähnten Krystalle, welche sich beim Stehen des Hirseöles abschieden, waren, wie bemerkt, durch Aether gereinigt worden, da sie in demselben sehr wenig löslich waren. Auch Alkohol, Wasser vermochte sie nicht zu lösen, dagegen nahm sie Chloroform, ebenso Schwefelkohlenstoff und auch Benzin ziemlich leicht auf; die Lösung in Chloroform namentlich gab beim langsamen Eindunsten prächtig ausgebildete, farblose, durchsichtige Krystalle, welche bis über 1 cm lang erhalten werden konnten.[1]

Um die optische Wirkung des Körpers zu bestimmen, wurde die Lösung derselben in Cloroform im Wildtschen Polaristrobometer untersucht, es ergab sich aber keine Drehung des polarisirten Lichtstrahls; der Körper ist mithin optisch inactiv. —

Herr Dr. H. Traube besass die Freundlichkeit, auf meine Bitte den Körper im mineralogischen Institut der Universität Breslau krystallographisch zu bestimmen. Er fand folgende Verhältnisse:

Krystalle rhombisch, Axenverhältniss a : b : c
= 0,77668 : 1 : 0,54866,
gemessene Winkel, beobachtete Form

∞P (110) gemessen 75° 40′ 20″
$\infty \breve{P} \infty$ (010)
$\bar{P} \infty$ (101) 70° 28′ 30″.

An Stelle des Domas tritt häufig eine stumpfe Pyramide auf, deren Winkel zu 1° 6′ 30″ gemessen wurde, was auf die Form:

1) Diese Krystalle befanden sich unter den Präparaten des Breslauer pharmaceutischen Instituts in der chemischen Ausstellung zur Zeit der Naturforscherversammlung in Berlin.

$\bar{P}$ 80 (80 · 1 · 80) passt. Ebene der optischen Axen ist die Basis O P (001). —

Die Elementaranalyse ergab, dass der krystallisirende Körper aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht.

Es gaben I 0,1934 g 0,5725 CO^2 und 0,1875 H^2O,
„ „ II 0,3031 g 0,8997 CO^2 „ 0,2911 H^2O,
„ „ III 0,1936 g 0,5742 CO^2 „ 0,1860 H^2O.

Aus diesen Analysen berechnen sich:

	I	II	III	Im Mittel	Berechnet für $C^{13}H^{20}O$
C =	80,71	80,93	80,88	80,84	81,25,
H =	10,75	10,66	10,64	10,68	10,41,
O =	8,54	8,41	8,48	8,48	8,34.

Besonders merkwürdig ist die Höhe des Schmelzpunktes dieses Körpers, welcher bei 285 ° C. (uncorrigirt) liegt und nur durch wenige organische Substanzen erreicht wird; diese gehören zumeist den Derivaten des Anthracens an und sind Substitutionsproducte mit Nitrogruppen. Der Siedepunkt des Körpers kann leider nicht angegeben werden, da es an den geeigneten Instrumenten fehlte, die Höhe der über die Skala des Quecksilberthermometers hinausgehende Temperatur zu messen. Um die Molekulargrösse zu bestimmen, wurde der Versuch gemacht, die Dampfdichte der Krystalle nach der Methode von Victor Meyer[1] im Schwefeldampfe zu ermitteln. Diese Versuche führten zwar zu einer Vergasung, gleichzeitig aber auch zu einer Zersetzung, so dass die Temperatur des Siedepunktes unter 450 °, dem Siedepunkte des Schwefels liegen musste. Beim Erhitzen auf Platinblech sublimirt der Körper in Form eines weissen Nebels, der sich beim Hinwegnehmen der Flamme bald wieder zu glänzenden Krystallschüppchen verdichtete; beim stärkeren Erhitzen liefert er aromatisch riechende Zersetzungsprodukte, welche an den Geruch des verdampfenden Weihrauchs erinnern; mehr noch werden diese Eigenschaften beim Erhitzen seiner Derivate beobachtet. Da die Bestimmung der Dampfdichte im Schwefelbade der zu hohen Temperatur wegen nicht gelang, wurde sie nach der von V. Meyer herrührenden Methode, im Luftbade von L. Meyer und zwar in einer Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt. Es gelang dies, wenn auch die Operation der Verdampfung lange Zeit in Anspruch nahm. Bei I

---

1) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1876 p. 1216.

lieferten 0,0482 Substanz 6,2 ccm Luft von 11,5° C. bei einem Barometerstande von 757,5 mm und einer Tension des Wasserdampfs von 16,86 mm; in II gaben 0,0392 g 5 ccm Luft von 20,1° C., bei einem Barometerstande von 758 mm, Tension des Wasserdampfes = 17,5 mm. Die Temperatur musste indess sehr vorsichtig regulirt werden, stieg sie zu hoch so wurde genau das doppelte Volumen Luft erhalten, gleichzeitig färbte sich der Körper gelb und nahm einen empyreumatischen Geruch an. Es hatte offenbar eine Zersetzung des Moleküls stattgefunden.

Die Höhe der Temperaturgrenzen wurde annähernd dadurch festgestellt, dass ich auf den Rath des Herrn Professor Dr. Poleck ein Stück Cadmium (Schmelzpunkt 315°) und ein Stück Zink (Schmelzpunkt 412°) gleichzeitig in der Nähe des Verdampfungsapparates aufhing. Da nach Beendigung der Operation nur das Cadmium geschmolzen war, so musste die Verdampfungstemperatur des Körpers zwischen 315 und 412° liegen.

Aus dem bei I gefundenen Dampfvolumen berechnet sich die Molekulargrösse auf 190,83, aus dem in Versuch II gefundenen auf 192,8; die für die Formel $C^{13}H^{20}O$ berechnete beträgt 192; diese Resultate fallen mit der vorstehenden Formel zusammen.

Was die chemische Natur des krystallinischen Hirsekörpers anbelangt, so liess mich die Vermuthung, dass der vorliegende Körper mit der Säure des Hirseöls ursprünglich vereint gewesen sein möchte, — (dafür sprach namentlich der Umstand, dass die Ausscheidung der Krystalle aus dem frisch gewonnenen Hirseöl nicht mit einem Male, sondern längere Zeit hindurch stattfand) — an einen einwerthigen Alkohol denken. Zudem ist es ja auch bekannt, dass gewöhnlich nur esterartige Verbindungen von Säuren und Alkoholen die Zusammensetzung eines Pflanzenfettes ausmachen.

Als ich jedoch daran ging, den vermeintlichen Alkohol zum sicheren Beweise seiner Natur in einen Ester, namentlich den Essigsäure-Ester zu verwandeln, so zeigte es sich, dass diese Reaction hier nicht eintrat, trotzdem ich das Panicol mit Eisessig, Essigsäure-Anhydrid, und schliesslich Acetylchlorid im Rückflusskühler und im zugeschmolzenen Glasrohr bis auf 180° C. erhitzte.

Während erstere beiden Substanzen weder physikalische noch chemische Veränderungen herbeiführten, löste sich das Panicol mit Leichtigkeit im Acetylchlorid, aus welcher Flüssigkeit es sich beim

Abdampfen in amorphem Zustande abschied, als ein hellgelber, harzähnlicher Körper.

Die Elementar-Analyse ergab:

80,98 Proc. Kohlenstoff,
10,47 „ Wasserstoff,
8,55 „ Sauerstoff;

es lieferten nämlich 0,2989 g Substanz
0,8876 g CO^2
0,2816 g H^2O.

Man sieht also, dass sich die chemische Zusammensetzung dieses amorphen Körpers in nichts von der des Panicols unterscheidet, dass somit die Versuche aus letzterem einen Ester darzustellen, misslungen waren. Damit fällt aber auch die bisherige Annahme, dass das Panicol als ein Alkohol zu betrachten sei, so gross auch die Wahrscheinlichkeit dafür war.

Dagegen giebt das Verhalten des Panicols gegen concentrirte Jodwasserstoffsäure einen werthvollen Fingerzeig. Als ich eine Probe desselben mit dieser Säure im Rückflusskühler erhitzte, zeigten sich in diesem beständig ölige Tropfen, die aus einer leicht siedenden Substanz zu bestehen schienen, doch war deren Menge nicht erheblich. Um daher eine bessere Ausbeute zu erhalten, schmolz ich etwas grössere Quantitäten von Panicol und Jodwasserstoffsäure im Glasrohr ein. Nach längerem Erhitzen bis auf 165° C. war das Panicol zu einer hellen Masse zusammengeschmolzen, von welcher sich nach dem Erkalten die Jodwasserstoffsäure leicht abgiessen liess. —

Diese Masse besass wachsähnliche Consistenz und bestand aus einer innigen Mischung eines festen und eines flüssigen Körpers.

Letzterer wurde abdestillirt und von dem noch gelösten Jod und Wasser durch Magnesiumoxyd und Chlorcalcium befreit. Ich erhielt so eine farblose, schwere Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, ein Jodid, welches schon bei 41—42° C. (uncorrigirt) siedete und vermuthlich das Radikal enthielt, an welches der feste Bestandtheil des Panicols durch Vermittlung des einen Atom Sauerstoff gebunden war.

Die Untersuchungen beider Körper sind noch nicht abgeschlossen und dürften weitere Versuche das Dunkel, welches noch hinsichtlich der chemischen Natur des so interessanten Körpers existirt, beseitigen; soviel aber steht durch das Erwähnte fest, dass

seine Rolle in dem Oel der Hirse oder in dieser Frucht überhaupt jedenfalls eine andere ist, als die des Glycerins in den übrigen Pflanzenfetten. Er ist kein Alkohol und dürfte daher der ihm früher gegebene Name Panicol nach Abschluss der Untersuchungen zu ändern sein.

---

2. Zum Vorkommen von Solanin.

Von Dr. Georg Kassner.

Im 23. Bd. Hft. 7 Jahrgang 1885 dieses Archivs berichtete ich über den Gehalt einer Kartoffelschlempe an Solanin resp. Solanidin. Die Quelle jenes Pflanzengiftes wurde damals in dem gekeimten Zustande des Maischgutes gesehen, obwohl der Producent auf diesbezügliche Anfragen jene Annahme in Abrede stellte.

Heute bin ich jedoch in der Lage, auf ein anderweites Vorkommen des Solanins in Kartoffeln aufmerksam zu machen; eine Beobachtung, die ich gelegentlich machte, gab dazu die Veranlassung. Es zeigten sich nämlich unter den in unserem Hause verwendeten Kartoffeln mit dünner Schale eine Anzahl solcher von ekelhaft kratzendem Geschmack und zwar waren es immer solche, welche die Spuren einer Verletzung zeigten und in diesem Zustande längere Zeit gelagert haben mochten. Wenigstens waren die verletzten Stellen mit einer grauschwarzen Rinde bekleidet, nach deren Entfernung die Knollen hier und da dunklere Stellen und Streifen erkennen liessen.

Ich brachte den widerwärtigen Geschmack mit einem Gehalt an Solanin in Verbindung und machte mich alsbald an die Untersuchung einer Anzahl jener Kartoffeln, während ich zu gleicher Zeit auch gesunde Exemplare derselben Sorte des Gegenbeweises wegen in Arbeit nahm.

Es gelang mir nun in der That, aus der ersteren Probe eine wägbare Menge eines Ausschüttelungs-Rückstandes (nach der Methode von Dragendorff) zu erhalten, mit welcher es nicht nur gelang, alle für das Solanin charakteristischen Farben-Reactionen auszuführen, sondern welche selbst noch zur Bildung einer Solanin-Gallerte nach Auflösung ihres grössten Theils in heissem Amylalkohol und darauffolgendem Abkühlen hinreichte.

Damit war die Anwesenheit jenes Giftes in den beschädigten Kartoffeln festgestellt und dessen Menge als eine bestimmbare

erkannt; sie mochte auf das angewendete Quantum von circa 120 g Substanz 0,03 — 0,05 g betragen haben. Nebenbei gewann ich noch eine kleine Quantität eines braungelben Oeles, welches widerwärtig schmeckte und hauptsächlich der Träger des üblen Geschmackes betreffender Knollen gewesen zu sein scheint. —

Diesem Versuch gegenüber ergab die Analyse der gesunden Kartoffeln eine nur sehr geringe Menge Rückstand, mit welchem auch nur undeutliche Reactionen auf Solanin ausgeführt werden konnten; es gelang aber keinesfalls, die Bildung jener so charakteristischen Gallerte mittelst Amylalkohol zu erhalten, so dass ich in dieser Probe nur höchstens auf Spuren jenes Pflanzengiftes schliessen konnte.

Damit war der Beweis geführt, dass sich Solanin in beschädigten Kartoffeln während ihrer Winterruhe (die Beobachtungen geschahen im Januar) bilden kann.

Zu bemerken ist noch, dass sämmtliche Knollen noch nicht in Keimung begriffen waren, wodurch sie etwa hätten solaninhaltig werden können.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Zur Prüfung des Bittermandelwassers. — Versetzt man Bittermandelwasser behufs Bestimmung des Blausäuregehaltes nach Vorschrift der Pharmakopöe mit breiförmigem Magnesiumhydrat bis zur beginnenden Undurchsichtigkeit und titrirt dann sofort, so erhält man bekanntlich stets zu niedrige Resultate, weil das chromsaure Kali sich nur langsam mit dem Magnesiumcyanid umsetzt. Genaue Zahlen werden aber erhalten, wenn man Magnesiumhydrat im Ueberschuss verwendet oder (nach Kubel, vergl. Archiv **224**, 82) das breiförmige Magnesiumhydrat durch eine Lösung von basischem Magnesiumacetat mit darin suspendirtem Magnesiumhydrat ersetzt. Dies erklärt sich nach Beckurts dadurch, dass das, gelöstes basisch essigsaures Magnesium enthaltende, Kubel'sche Reagens das neben freier Blausäure im Bittermandelwasser stets enthaltene Cyanwasserstoff-Benzaldehyd sofort unter Bildung von Cyanmagnesium zersetzt, während das unlösliche Magnesiumhydroxyd im Magnesium hydricum pultiforme jene Verbindung nur allmählich bei kräftigem Umschütteln zersetzt.

Man kann nun aber nach Beckurts' und Oelze's Versuchen das Bittermandelwasser unter Zusatz von Magnesium hydricum ebenso sicher und schnell, wie unter Zusatz von basisch essigsaurem Magnesium titriren, wenn man die Titration erst ½ Stunde nach dem Zusatz des Magnesiumhydroxyd beginnt, in welcher Zeit auch das Cyanwasserstoff-Benzaldehyd vollständig unter Bildung von Cyanmagnesium zersetzt ist. Zweckmässig lautet deshalb die Vorschrift zur Prüfung des Aqua amygdalarum amararum: 27 g Bittermandelwasser, mit 54 g Wasser verdünnt, versetze man mit breiförmigem Magnesiumhydroxyd bis zur Undurchsichtigkeit und füge einige Tropfen

Kaliumchromatlösung hinzu. Hierauf lasse man nach Verlauf einer halben Stunde, innerhalb welcher die Mischung mehrmals umgeschüttelt wurde, so lange Zehntel-Normal-Silberlösung zufliessen, bis die bei jedesmaligem Zusatze entstehende rothe Färbung von Silberchromat eben nicht mehr verschwindet. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silbernitratlösung mit 0,0027 multiplicirt, ergiebt die Menge der Blausäure. (*Pharm. Centralh.* 28, *131.*)

Zur Prüfung der officinellen Bromsalze auf Chlorgehalt bestimmt die Pharmakopöe eine Maximalmenge von Zehntelnormalsilberlösung, welche zur vollständigen Ausfällung von 0,3 g der Bromide von Kalium, Natrium und Ammonium genügen soll, wobei eine Toleranz von wenigen Procenten Chlormetall schon mit in Rechnung gezogen ist.

G. Vulpius macht darauf aufmerksam, dass, so unanfechtbar diese Prüfungsmethode beim Bromkalium sei, sie für Bromnatrium durchaus nicht genüge, denn hier kann thatsächlich eine Verschleierung auch des beträchtlichsten Chlorgehaltes durch gleichzeitige Gegenwart von Bromkalium stattfinden, da Chlornatrium ein niedrigeres, Bromkalium aber ein höheres Aequivalent besitzt, als das zu untersuchende Bromnatrium. Daraus folgt, dass unter Umständen ein durch das vorhandene Chlornatrium veranlasster Mehrverbrauch an Silberlösung ganz oder theilweise wieder ausgeglichen werden kann durch einen Minderverbrauch, welchen gleichzeitig anwesendes Bromkalium bedingt.

Das Aequivalent des Bromnatriums ist = 103, dasjenige des Chlornatriums = 58,5, jenes des Bromkaliums = 119,1, somit beträgt die Differenz von demjenigen des Bromnatriums für das Chlornatrium 44,5, für das Bromkalium 16,1, folglich wird eine im umgekehrten Verhältnisse hergestellte Mischung, welche also aus 73,43 Proc. Bromkalium und 26,57 Proc. Chlornatrium zu bestehen hätte, genau gleiche Aquivalentgrösse mit chemisch reinem Bromnatrinm besitzen, und man wird von einem solchen Gemenge beliebig grosse Quantitäten dem Bromnatrium beifügen können, ohne dass die volumetrische Silberprobe davon das Geringste zu erkennen giebt. Der Silberverbrauch wird genau der nämliche sein, wie bei chemisch reinem Bromnatrium.

Aehnlich liegt der Fall für Bromammonium. Auch hier wird ein Gehalt an Chlorammonium bei der Silberprobe verdeckt werden können durch gleichzeitige Anwesenheit von Bromkalium oder Bromnatrium oder von beiden; nur gestaltet sich die Sache dadurch etwas günstiger, dass man in der Erhitzung des Bromammoniums ein einfaches Mittel in der Hand hat, um die Abwesenheit der beiden andern Brommetalle zu constatiren.

Unter diesen Umständen muss, zum Mindesten für das Bromnatrium, die seitherige Prüfungsweise abgeändert werden und V. empfiehlt eine derjenigen des Jodnatriums nachgebildete Probe unter Verringerung des zuzusetzenden Ammoniaks auf ein Zehntel, damit sich vom Bromsilber nichts lösen kann. (*Pharm. Centralh.* 28, *133.*)

Zur Darstellung von Bromwasserstoffsäure, welche neuerdings vielfach medicinische Verwendung erfährt, eignet sich nach *J. S.* die in vielen pharmaceutischen Werken angegebene Vorschrift: Brom mit Natriumsulfit oder -hyposulfit und wenig Wasser bei gelinder Hitze zu destilliren, nicht, dagegen wird nach der von anderen Seiten angegebenen Methode durch Destillation von Bromkalium mit der Hälfte seines Gewichts verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz einer kleinen Menge amorphen Phosphors auf bequeme und ungefährliche Weise eine reine Bromwasserstoffsäure erhalten. 60 g Bromkalium, 50 g Schwefelsäure, 25 g Wasser und 2 g amorpher Phosphor werden der Destillation unterworfen; das Destillat wird, um etwa vorhandene schweflige Säure in Schwefelsäure überzuführen, mit etwas Brom versetzt, darnach die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt ausgefällt, die Flüssigkeit vom schwefelsauren Baryt abgegossen und rectificirt; es resulti-

ren 150 g reine 25 procentige Bromwasserstoffsäure. (Die vorstehend angegebenen Gewichtsmengen stimmen, wie leicht ersichtlich, nicht untereinander, sie sind aber die des Originals. D. Ref.) (*Pharm. Zeit.* **32**, *163.*)

Um rothgewordene Carbolsäure zu entfärben, wird dieselbe nach einem von S. Demant angegebenen Verfahren im Wasserbade verflüssigt, auf je 89 Theile mit 11 Theilen Alkohol vermischt und die so erhaltene rothe Flüssigkeit dem Gefrieren ausgesetzt. Ist der grösste Theil erstarrt, so wird das noch Flüssige abgegossen und gut abtropfen gelassen, wonach vollkommen weisse Krystalle verbleiben, welche geschmolzen eine Flüssigkeit geben, die farblos ist oder höchstens einen Stich ins Röthliche hat. (*Oesterr. Zeit. f. Pharm. No. 9.*)

Zur Bereitung von Chlorzinkpaste, wie sie den verschiedenen Ansprüchen, die die Chirurgen an dieselbe machen, am besten entspricht, giebt A. Brunner folgende Vorschrift: 20 Theile Zincum chloratum werden mit der gleichen Menge Weizenstärke so lange unter Zusatz von wenigen Tropfen Wasser zusammengerieben, bis eine teigförmige Masse entsteht; man setzt nun noch 5 Theile Zincum oxydatum hinzu und giebt der Paste die gewünschte cylinderförmige oder kugelige Form. Während unter beträchtlicher Erwärmung die Masse in wenigen Minuten erstarrt, sucht man durch geeignete Manipulation die der Paste gegebene Form zu erhalten. Als Conspergens dient dabei am besten Talkpulver. — Chlorzink und Zinkoxyd in geeigneten Verhältnissen gemischt, geben plastisch weiche bis cementartige Massen; hierdurch hat man die Consistenz der Aetzpasten vollständig in der Hand, die oben angegebenen Zahlen entsprechen dem praktischen Bedürfniss am besten. Statt der Weizenstärke kann man auch das gewöhnliche Weizenmehl verwenden, das Verhältniss ist dann 20 Chlorzink, 15 Weizenmehl und 5 Zinkoxyd. (*Pharm. Zeit.* **32**, *203.*)

Zur Prüfung von Emplastrum Lithargyri. — Da das Bleipflaster häufig käuflich bezogen wird, so kann es von Interesse sein, festzustellen, welcher Art das Herstellungsmaterial war. Nach A. Kremel ist die hierauf bezügliche Untersuchung eine sehr einfache: Ein aus Oelsäure hergestelltes Pflaster (welches s. Z. von Mohr zur Bereitung von Heftpflaster empfohlen wurde) ist in Aether vollständig oder nahezu vollständig löslich, da es fast nur aus ölsaurem Blei besteht. — Ein aus Olivenöl erzeugtes Pflaster wird entsprechend dem Gehalte des Olivenöles an Stearin und Palmitinsäure auch die in Aether unlöslichen Bleisalze dieser festen Fettsäuren enthalten; es beträgt der Gehalt dieser in Aether unlöslichen Bestandtheile bei aus Olivenöl erzeugtem und von Glycerin und Feuchtigkeit befreitem Pflaster 17—20 Procent. — Ein mit Schweinefett bereitetes Pflaster wird selbstverständlich noch mehr Bleiverbindungen der festen Fettsäuren enthalten und beträgt der Gehalt der ätherunlöslichen Bestandtheile 40—50 Procent. (*Pharm. Post* **20**, *190.*)

Hydrargyrum carbolicum oxydatum, Phenol-Quecksilber, wird nach K. Schadek, der dieses Präparat als Specificum gegen Syphilis empfiehlt, dargestellt, indem man eine verdünnte wässrige Lösung von 271 Theilen Sublimat mit einer concentrirten Lösung von 132 Theilen Kaliumphenol zusammenbringt. Es entsteht ein anfänglich röthlich-orangefarbener Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt, dann so lange mit Wasser ausgewaschen wird, als die Waschflüssigkeit noch Chlorreaction giebt, und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet wird. Nach dem Trocknen besitzt das Präparat eine gelblich weisse Färbung und seine Zusammensetzung soll der Formel $(C^6H^5O)^2Hg + H^2O$ entsprechen. Anwendung findet es in Pillenform (à 0,02 g) und soll leicht vertragen werden. (*Durch Pharm. Centralh.*)

Arsenhaltiger Liquor Ferri sesquichlorati. — G. Buchner macht darauf aufmerksam, dass die Eisenchloridlösungen, welche von chemischen Fabriken in den Handel gebracht werden, fast immer arsenhaltig sind, wenn sie sich

auch im Uebrigen ganz tadellos erweisen. Die Pharmakopöe berücksichtigt bei der Prüfung des Liquors einen etwaigen Arsengehalt nicht, weil sie wahrscheinlich von der Voraussetzung ausgeht, dass in dem nach ihrer Vorschrift bereiteten Liquor Arsen gar nicht enthalten sein könne. Thatsächlich stellen aber die wenigsten Apotheker die Eisenchloridlösung selbst her und die Fabriken verwenden vermuthlich nicht die völlig arsenfreie Salzsäure der Pharmakopöe, sondern eine nur oberflächlich von Arsen und Schwefelsäure befreite Säure. Das Arsen dürfte als Arsensäure resp. arsensaures Eisenoxyd im Liquor enthalten sein; es ist leicht nachzuweisen nach dem Prüfungsverfahren der Pharmakopöe auf Arsen oder mittelst des Marsh'chen Verfahrens. (*Chemiker-Zeit.* **11**, *417.*)

Ueber Oleum Crotonis. — Die ziemlich allgemein verbreitete Anschauung, dass das „Wirksame" im Crotonöl aus zwei total verschiedenen Substanzen bestehe, von denen die eine, gleichgültig wie angewandt, nur hautreizend und die andere nur abführend wirke, wird von Kobert auf Grund der neuesten Hirschhaydt'schen Untersuchungen als eine ganz irrige bezeichnet. Im Crotonöl ist die von Buchheim entdeckte, aber der Formel nach noch jetzt unbekannte Crotonolsäure (nicht mit Crotonsäure zu verwechseln) theils frei, theils als Glycerid enthalten. Das Glycerid besitzt an und für sich keine giftigen Eigenschaften, die freie Säure dagegen sehr starke und zwar sowohl hautreizende als darmreizende (d. h. abführende); da aber das Ferment der Bauchspeicheldrüse auf das Crotonolglycerid wie auf Glyceride spaltend einwirkt, so ist klar, dass auch das Glycerid bei innerlicher Darreichung abführend wirken muss. Das abführende und das hautreizende Princip des Crotonöls sind also nicht principiell verschieden, sondern immer beruht die Wirkung lediglich auf der Crotonolsäure.

Auch die weitere Behauptung, dass man immer das Crotonöl durch Alkohol in zwei Theile trennen könne, von denen der eine das hautreizende, der andere das abführende Princip enthalte, hat sich als unrichtig erwiesen. Ein bestimmtes Verhältniss der Löslichkeit des Crotonöls im Alkohol kann überhaupt nicht festgestellt werden, sicher ist nur, dass die freie Crotonolsäure in Alkohol leicht löslich ist. Den Haupteinfluss auf die Löslichkeit hat das Alter des Crotonöls; es giebt Sorten, welche in Alkohol in jedem Verhältniss löslich sind.

Zur Reindarstellung der Crotonolsäure verfährt man im Allgemeinen so, dass man den in Alkohol leicht löslichen Theil des Crotonöls mit heissgesättigter Barytlösung behandelt; es bildet sich in Form eines weissen steifen Breies ein Complex von Barytsalzen, aus welchem die in Wasser löslichen Verbindungen der Essigsäure, Buttersäure und Tiglinsäure durch Auswaschen entfernt werden. Die zurückbleibende Masse wird mit Aether behandelt, wobei die Barytsalze der Palmitin-, Stearin- und Laurinsäure ungelöst bleiben, während ölsaurer und crotonolsaurer Baryt in Lösung gehen und nach dem Verdunsten des Aethers eine gelbe halbflüssige Seife bilden. Diese behandelt man mit Alkohol, wobei der crotonolsaure Baryt sich löst, der ölsaure aber nicht; aus der alkoholischen Lösung wird der Baryt durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat, welches nun die Crotonolsäure rein enthält, verdunstet. (*Chemiker-Zeit.* **11**, *416.*)

Zur Bestimmung des Morphins im Opium und dessen Präparaten. Nach dem Vorgange von Dieterich und Schlickum (vergl. Archiv **224**, 1023 und **225**, 13) hat H. Beckurts ebenfalls die Prüfung des Opiums auf den Morphingehalt zum Gegenstand einer längeren Arbeit gemacht und empfiehlt auf Grund seiner sehr eingehenden kritischen Untersuchungen eine Methode, die sich an die, insbesondere von Hager warm empfohlene, sogenannte Kalkmethode anlehnt. Diese letztere gründet sich bekanntlich darauf, dass Morphinkalk im Wasser leicht löslich ist, während das Narcotin in Kalkwasser unlöslich ist; sie ist bequem und schnell ausführbar, leidet aber an dem Fehler, dass das abgeschiedene Morphin nicht rein, sondern stark durch

Calciummekonat und braune harzige Stoffe verunreinigt ist, so dass Hager selbst 10 Procent vom Gewicht des Morphins in Abzug bringen lässt. Alle der Methode anhaftenden Mängel hofft Beckurts beseitigt zu haben und empfiehlt nun folgendermaassen zu verfahren:

Untersuchung des Opiums. 8 g Opium werden mit 77 ccm Wasser eine halbe Stunde in einer verschlossenen Flasche auf dem Wasserbade digerirt, nach dem Erkalten 3 g frisch gelöschter Kalk (aus Marmor) hinzugefügt und nach Verlauf einer Stunde, innerhalb welcher öfter umgeschüttelt wird, mit Hülfe einer Saugvorrichtung 51,5 ccm (entsprechend 5 g Opium) in ein weithalsiges Stöpselglas abfiltrirt. Diese Lösung wird mit 30 ccm einer Mischung von 1 Vol. Alkohol und 5 Vol. Aether, welche über Morphin gesättigt ist, überschichtet, darauf mit 6 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten wässerigen Chlorammoniumlösung versetzt und kräftig umgeschüttelt. Nach Verlauf von 6 bis 8 Stunden giesst man zunächst den Aether-Alkohol vorsichtig durch ein mit Aether benetztes Filter, schüttelt die Mischung nochmals mit 10 ccm Aether-Alkohol, giesst nach dem Absetzen letzteren wiederum durch das Filter ab, wartet, bis die ätherische Flüssigkeit abgelaufen ist, und bringt schliesslich das ausgeschiedene Morphin sorgfältig auf das Filter. Zum Nachspülen dient das Filtrat. Schliesslich wird der Filterinhalt mit 6 ccm einer über Morphin gesättigten Mischung gleicher Theile Aether-Alkohol und Wasser gewaschen. Man trocknet nun entweder das Morphin sammt Filter bei 100° eine Stunde und wägt das von dem Filter durch Abklopfen und Abreiben sorgfältig entfernte Morphin auf einem tarirten Uhrschälchen, oder löst das noch feuchte Morphin auf dem Filter in siedendem Alkohol, versetzt das Filtrat mit 25 bis 30 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure und titrirt den Ueberschuss der letzteren unter Benutzung von Cochenille als Indicator mit $1/_{100}$ Normal-Natron zurück. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure entspricht 0,0303 g Morphin. — Die Menge des gefundenen Morphins mit 20 multiplicirt ergiebt den Procentgehalt des Opiums an Morphin.

Untersuchung des Extractum Opii. 3 g Opiumextract löst man in 42 ccm Wasser, versetzt mit 2 g frisch gelöschtem Kalk (aus Marmor), lässt eine Stunde unter öfterem Umschütteln stehen und filtrirt mit Hülfe einer Saugvorrichtung 30 ccm ab. Diese 30 ccm = 2 g Extract werden mit 30 ccm einer Mischung von 1 Vol. Alkohol und 5 Vol. Aether, welche über Morphin gesättigt ist, überschichtet, darauf mit 6 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten wässerigen Chlorammoniumlösung versetzt und weiter wie beim Opium behandelt. Durch Multiplikation des gefundenen Morphins mit 50 erfährt man den Procentgehalt an Morphin.

Untersuchung der Tinctura Opii simplex und crocata. 50 g Opiumtinctur werden auf die Hälfte eingedampft, mit destillirtem Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht gebracht und mit 2 g frisch gelöschtem Kalk (aus Marmor) versetzt, eine Stunde unter öfterem Umschütteln stehen gelassen und mit Hülfe einer Saugvorrichtung filtrirt. 25 ccm des Filtrats werden mit 15 ccm einer über Morphin gesättigten Mischung von 1 Vol. Alkohol und 5 Vol. Aether überschichtet, mit 3 ccm bei Zimmertemperatur gesättigter Chlorammoniumlösung versetzt und weiter wie beim Opium behandelt. Durch Multiplikation des gefundenen Morphins mit 4 erfährt man den Procentgehalt an Morphin. (*Pharm. Centralh.* 28, *183.*)

Zur Darstellung von Wismutoxyjodid, dieses als mildes Antisepticum empfohlenen Präparats, löst man einerseits 166 Theile Jodkalium in Wasser, andererseits 306 Th. Wismutsubnitrat in Salpetersäure, verdünnt letztere Lösung mit heissem Wasser und trägt sie unter Umrühren in die Jodkaliumlösung ein. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Das Wismutoxyjodid bildet ein zartes bräunliches Pulver, das in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform unlöslich ist und durch concentrirte Mineralsäuren und durch Alkalien zerlegt wird. Seine Zusam-

mensetzung entspricht je nach der Bereitungsweise, wobei die Temperatur, bei welcher die Fällung und das Trocknen sowie die Dauer des letzteren eine Rolle spielen, der Formel BiOJ oder $BiOJ + H^2O$. Seine antiseptischen Eigenschaften verdankt es wohl dem Umstande, dass es allmählich seinen Jodgehalt abgiebt. Von dem ähnlich aussehenden Wismuttrioxyd Bi^2O^3 ist es leicht dadurch zu unterscheiden, dass es beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure im Reagensrohr violette Joddämpfe ausstösst. (*Pharm. Zeit.* **32**, *178.*)

Zum Nachweise freier Säuren, speciell der Salzsäure im Magensafte, wurde in letzter Zeit neben Tropäolin, Gentianaviolett etc., besonders Congopapier empfohlen, weil das Congoroth in ausgezeichneter Weise die Eigenschaft haben sollte, nur von freier Säure (Salzsäure) schön blau gefärbt zu werden, während saure Salze und in gewissem Maasse auch organische Säuren keine Farbenveränderung hervorrufen. Es wäre dies ein sehr einfacher und schnell auszuführender Nachweis gewesen, leider hat sich aber bald herausgestellt, dass auf diese Weise keine zuverlässigen Resultate erhalten werden.

A. Brunner empfiehlt folgende Methode, welche zugleich den Vortheil hat, zu quantitativen Bestimmungen verwerthbar zu sein: 50 ccm filtrirter Magensaft werden über freiem Feuer destillirt, bis drei Viertel übergegangen sind, wieder auf 50 ccm aufgefüllt und nochmals drei Viertel abdestillirt; im Filtrat werden die flüchtigen Säuren mit Normallauge titrirt. Der Rückstand wird in demselben Gefäss (zweckmässig ein Erlenmeyer'sches Kölbchen) mindestens 6 mal mit je 50 ccm Aether gut ausgeschüttelt; dabei geht alle Milchsäure in den Aether und wird im Rückstande der vereinigten abdestillirten Aetherportionen ebenfalls durch Titration mit Normallauge bestimmt. Die nach der Erschöpfung mit Aether verbleibende saure Flüssigkeit wird wie oben titrirt, dieser Werth giebt die Salzsäure.

Die gefundenen Zahlen lassen sich leicht durch Titration des reinen Magensaftes mit Normallauge controliren, da die Summe der für die einzelnen Säuren verbrauchten Cubikcentimeter Lauge gegen die zur Titration des reinen Magensaftes benöthigten sich decken soll. — Verf. hat mit dieser (zuerst von v. Mering angegebenen) Methode sehr befriedigende Resultate erzielt; er bemerkt allerdings dazu, dass der von ihm untersuchte Magensaft stets frei von flüchtigen organischen Säuren war und Milchsäure nur in geringer Menge enthielt. Die Anwesenheit grösserer Mengen organischer Säuren dürfte die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung etwas beeinflussen, für den qualitativen Nachweis der Salzsäure ist sie aber wohl ohne Belang. (*Pharm. Centralh.* 28, *145.*)

Die Elaidin-Reaction. — Aus einer Reihe von Versuchen, welche Finkener anstellte, um den Werth der Elaïdin-Reaction (die nach ihm am besten mit Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und Kupfer auszuführen ist) für die Untersuchung von fetten Oelen festzustellen, hat sich ergeben, dass 1) das reine Olivenöl (Nizza-Speiseöl) unter allen Bedingungen am schnellsten erstarrt, Baumwollsamenöl, Mohnöl und Leinöl jedweder Provenienz aber nicht erstarren; 2) dass Klauenfett (Ol. pedum Tauri) und Erdnussöl (Arachis-Oel) — besonders aber das erstere — hinsichtlich des Reactionsproducts der Elaïdin-Reaction dem guten Olivenöl am nächsten stehen und sich lediglich durch längere Erstarrungsdauer von ihm unterscheiden lassen; 3) dass Gemische zweier Oele durchaus abweichende Resultate geben und dass mithin die Elaïdin-Reaction bei Gemischen keinen festen Anhalt bietet. (*Durch Pharm. Centralbl.*) *G. H.*

Toxicologisches.

Studien über das Verhalten der Ptomaine bei forensisch-chemischen Arbeiten. Inaugural-Dissertation von K. Tamba aus Japan, z. Z. in Erlangen. — Verf. ist durch eine Reihe von Versuchen, theils Beiträge zur Cha-

rakteristik der Ptomaïne zu liefern, theils Methoden und Thatsachen zu finden bestrebt gewesen, welche gestatten, die Ptomaïne bei forensisch-chemischen Arbeiten von allenfalls vorhandenen Pflanzenalkaloïden zu trennen. Bezüglich des erstgenannten Zweckes kommt er zu dem Schluss, dass die bei verschiedenen Stadien der freiwilligen Zersetzung beobachteten Thatsachen zeigen, dass die Zahl der verschieden charakterisirten basischen Körper, der sogen. Fäulnissalkaloïde, eine sehr grosse ist und dass diese Körper wenig Charakteristisches zur Erkennung und Nachweisung bieten, dass ferner die Herstellung reiner, von jeder fremden Beimengung freier Körper, ebenso wie die der Salze, mit grossen Schwierigkeiten verbunden, wenn nicht unmöglich sei. Auf die weitere Frage, welchen Einfluss üben die Ptomaïne bei dem Nachweise der Pflanzenalkaloïde und narcotischen Bitterstoffe, und, auf welche Weise können die Ptomaïne bei forensischen Arbeiten beseitigt werden? — geben seine, mit den aus faulen Würsten hergestellten Ptomaïnen, welche er in essigsaure Salze verwandelt und in ihren Lösungen geringe Mengen verschiedener Alkaloïde (durchschnittlich die Hälfte der Ptomaïne) zugesetzt hatte, — befriedigendere Antworten:

Morphin: Ptomaïne werden durch Salpetersäure sofort gelb, durch conc. Schwefelsäure rothgelb, mit Fröhde's Reagens blau, violett, dann grün, mit conc. Schwefelsäure verdampft, dann mit Salzsäure vermischt und mit wenig doppeltkohlensaurem Natron versetzt, gelb. Die Ptomaïne reduciren Jodsäure nicht, dagegen Eisenchlorid; mit Zucker und conc. Schwefelsäure geben dieselben gelbe Färbung.

Die Mischungen von Ptomaïnen und Morphin geben nur absolut zuverlässige Reactionen für Morphin mit Zucker und Schwefelsäure, wobei die violette Färbung scharf auftritt, ferner mit conc. Schwefelsäure beim Verdampfen im Wasserbade, späterem Zusatze von Salzsäure etc., wobei die violette Farbe auftritt. Jodsäure wird von Morphin bei Gegenwart von Ptomaïnen nur dann reducirt, wenn Ptomaïne in Spuren vorhanden sind, sonst nicht.

Die übrigen Reactionen auf Morphin sind bei Gegenwart von Ptomaïnen unbrauchbar.

Strychnin: Die charakteristische blauviolette Färbung, welche durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure bei Gegenwart von Strychnin auftritt, wird durch Ptomaïne in keiner Weise beeinflusst.

Brucin: Die Salpetersäurereaction zum Nachweise von Brucin wird durch Ptomaïne nicht beeinflusst, dagegen wohl die Einwirkung von Schwefelsäure mit späterem Zusatz von Salpetersäure, wobei die für Brucin so charakteristische Rothfärbung kaum sichtbar wird. Die Einwirkung von salpetersaurem Quecksilberoxydul beim Erhitzen auf Brucin, wobei eine violette Färbung entsteht, wird durch Gegenwart von Ptomaïnen nicht gestört.

Veratrin: Die charakteristische Färbung des Veratrins durch Einwirkung concentirter Schwefelsäure wird durch Ptomaïne nicht beeinflusst, eben so wenig die durch concentrirte Salzsäure entstehende kirschrothe Färbung, dagegen ist die Einwirkung von Zucker und Schwefelsäure bei Gegenwart von Ptomaïnen und Veratrin ohne Erfolg.

Atropin: Atropin wird bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure, späterer Concentration dieser Lösung und nachherigem Zusatze von alkoholischer Kalilauge tiefviolett gefärbt, welche Reaction von Ptomaïnen keineswegs verändert wird.

Der charakteristische Geruch dagegen, welcher bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Atropin nach dem Erhitzen auftritt, wird bei Gegenwart von Ptomaïnen kaum zu erkennen sein.

Narceïn: Die blutrothe Färbung des Narceïns, durch conc. Schwefelsäure veranlasst, tritt nicht auf, wenn Ptomaïne zugegen sind.

Colchicin: Rauchende Salpetersäure färbt die Ptomaïne rothgelb, wodurch die charakteristische violette Färbung des Colchicins durch Salpetersäure scharf auch bei Gegenwart von Ptomaïnen zum Vorschein kommt. Die

übrigen auf Colchicin vorgeschlagenen Reactionen, deren Zuverlässigkeit überhaupt sehr im Zweifel steht, können bei Gegenwart von Ptomaïnen keine Anwendung finden.

Codeïn: Die blaue Färbung des Codeïns durch conc. Schwefelsäure bleibt auch bei Gegenwart von Ptomaïnen unverändert, ebenso wird die Einwirkung der Schwefelsäure in der Wärme und bei späterem Zusatz von Salpetersäure durch Ptomaïne nicht alterirt. Das Fröhde'sche Reagens bleibt bei Codeïn, gemengt mit Ptomaïnen, unzuverlässig, indem die bläuliche Färbung sehr rasch in braun übergeht.

Aconitin: Phosphorsäure und conc. Schwefelsäure sind bei Gegenwart von Ptomaïnen als Reagentien auf Aconitin wirkungslos und vollkommen unbrauchbar.

Digitalin: Die charakteristische Nachweisungsmethode des Digitalins mittelst Schwefelsäure und Ammoniumbromid, in dem Auftreten der charakteristisch rothvioletten Färbung bestehend, wird bei Gegenwart von Ptomaïnen resultatlos.

Pikrotoxin: Die reducirenden Wirkungen des Pikrotoxins gegenüber alkalischer Kupfersulfatlösung werden durch die Gegenwart von Ptomaïnen in hohem Grade beeinträchtigt, ebenso die anderen vorhandenen Reactionen.

Delphinin: Das Verhalten des Delphinins gegen Schwefelsäure und Bromwasser, sowie das Fröhde'sche Reagens wurden durch Ptomaïne in hohem Grade beeinflusst, so dass Delphinin durchaus nicht nachweisbar bleibt.

Die Thatsache, dass die Scheidung von Ptomaïnen, von Alkaloïden und narcotischen Bitterstoffen, kaum durch eine zuverlässige Arbeit bis jetzt zu erreichen ist, gab dem Verf. Veranlassung zu einer neuen Versuchsreihe, welche ausschliesslich den Zweck hatte, Methoden aufzufinden, um die Ptomaïne von den Alkaloïden zu trennen. Er gelangt schliesslich in dieser Beziehung zur Aufstellung folgender Sätze:

1) Die Stas-Otto'sche Extractionsmethode wird stets die erste Arbeit bleiben.

2) Empfehlenswerth bleibt das Erhitzen beziehungsweise Destillation der sauren Auszüge nach Beseitigung des Alkohols mit Magnesiumoxyd oder Calciumhydroxyd zur Beseitigung von Amminen und flüchtigen Ptomaïnen.

3) Basisches Bleiacetat, sowie frischgefälltes Bleihydroxyd eignen sich zur Beseitigung von Farbstoffen, sowie sonstigen Verunreinigungen aus Flüssigkeiten, die bei forensischen Arbeiten in Betracht kommen, sehr gut, indem dieselben keine Alkaloïde zurückhalten.

4) Die Anwendung von Gypspulver beim Eintrocknen von Lösungen zum Zwecke der Extraction mit Chloroform, Aether etc. bewährt sich in hervorragender Weise, ebenso die Anwendung dieser allgemeinen Lösungsmittel innerhalb 12—24 Stunden und zwar in der Siedehitze.

5) Aus schwach angesäuerten Massen lassen sich die bei der Fäulniss von Leber, Fleischmasse bildenden Ptomaïne nach längerer Extraction mit siedendem Aether von den Alkaloïden fast vollständig trennen, indem die Ptomaïne in Lösung gehen.

5) Die Gegenwart von Ptomaïnen beeinträchtigt den Nachweis verschiedener Alkaloïde in hohem Grade.

6) Weitere Versuche über die Beseitigung der Ptomaïne beim Nachweise der Alkaloïde führten zu einer Beobachtung, welche dahin geht, dass ätherische Lösungen von Alkaloïden mit Ptomaïnen nach Zusatz von entsprechenden Mengen gesättigter ätherischer Oxalsäurelösung nach längerem Stehen das Alkaloïd in Form eines sich krystallinisch ausscheidenden Oxalates vollkommen verlieren, während die Oxalate der Ptomaïne in Lösung bleiben.

Ueber Cannabinonvergiftung. — Dr. Pusinelli in Dresden machte die Beobachtung (welche durch Mittheilungen von Buchwald, Blumenthal,

Richter und Vogelsang Bestätigung finden), dass das von Bombelon in Form von Tabletten à 0,06 empfohlene Cannabinon, welches die narkotisirenden Bestandtheile von Cannabis indica enthalten und als mildes Schlafmittel in solchen Fällen angewendet werden sollte, in denen Morphium nicht gut vertragen wird, — mehr oder weniger schwere Vergiftungserscheinungen bewirkt. (*D. Med. Wochenschr. 86/46.*) *P.*

Therapeutische Notizen.

Zur Geschmacksverbesserung des Chinin empfiehlt Prof. Hugo Engel folgende Mischung: 1 Theil Chinin, 1 Theil Ammon. chlorat., 4 Theile Succ. Liquir. pulv. — Die beiden letzteren werden trocken fein pulverisirt und mit dem Chinin innig gemengt, dann wenig Wasser zugefügt, bis eine gleichmässige syrupdicke Masse entsteht, welcher allmählich mehr Wasser zugesetzt wird. (*Durch Med. chir. Rdsch. 87. 1.*)

Amylnitrit bei krampfhaftem Keuchhusten wurde, mit Aether gemischt, (3 : 1) von Dr. Morris Levis mit gutem Erfolge bei einem Kinde von 7 Wochen angewendet, welches bei jedem Hustenanfall zu ersticken drohte, indem demselben bei jedem beginnenden Paroxysmus ein mit einem Tropfen der Mischung benetzter Finger vorgehalten wurde.

Behandlung der Chlorosis durch subcutane Injection von Ferrum citricum. — Desnos (Journal de médecine de Paris 86/11) berichtet über einen Fall, in welchem ein schwer an Chlorose erkranktes 20jähriges Mädchen, bei welcher die Intoleranz des Magens derart war, dass jedes Nahrungsmittel schliesslich erbrochen wurde, durch die Behandlung mit subcutanen Injectionen von Ferrum citricum binnen Kurzem wieder hergestellt wurde und zwar wurde der Patientin täglich ein Gramm einer zehnprocentigen Lösung dieses Salzes injicirt. (*Durch med. chir. Rdsch. 87. 3.*)

Behandlung der Chlorosis mit Schwefel. — Prof. Dr. Hugo Schulz und Privatdocent Dr. Paul Strübing in Greifswald haben in 4 Fällen reiner Chlorose, in denen das Eisen wirkungslos blieb, durch Darreichung von Schwefel bedeutende Besserung erzielt. Die Patienten erhielten: Sulfur depuratum 10,0, Sacch. lactis 20,0 — 3 mal täglich eine Messerspitze. Der Schwefel muss, ebenso wie das Eisen, einige Zeit lang fortgereicht werden. Nachdem der Schwefel einige Zeit gereicht worden war, konnte Eisen mit Erfolg gegeben werden. Verf. meinen, „man sei versucht daran zu denken, dass der Schwefel im Organeiweiss dazu nothwendig sei, die durch die Anwesenheit des Eisens im Blute ermöglichte Zufuhr von Sauerstoff zu den Geweben für die Eiweissoxydation nutzbar zu machen.“ (*Durch Med. chir. Rdsch. 87. 4.*) *P.*

Vom Auslande.

Ascitische und Ovariencysten-Flüssigkeiten sind von Dumouthiers untersucht worden. Derselbe stellt folgende Sätze als Schlussergebnisse auf.

Die Ovarienflüssigkeiten sind immer alkalisch. Sie enthalten mehr als 70 g feste Substanz im Liter. Beinahe stets findet man darin Paralbumin, aber nicht in Lösung, sondern suspendirt, ähnlich dem Traganth im Traganthschleim. Man hat darin gefunden Harnstoff, Paramilchsäure, Leucin, Tyrosin, Kreatin, Kreatinin und Albuminosen, aber niemals Fibrin.

Die ascitischen Flüssigkeiten dagegen enthalten häufig Fibrin, mehr Harnstoff als die ersteren, weniger feste Substanz, regelmässig Leucin und Tyrosin, niemals Kreatin und Kreatinin. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 177.*)

Der Harn bei Hämoglobinurie unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Blutharn durch völlige Abwesenheit der rothen Blutkörperchen. Priou hat ersteren analysirt. Er war braunroth, dünnflüssig, durchschei-

nend, zeigte einen weisslichen, flockigen Bodensatz, einen starken, unangenehmen Geruch, saure Reaction, ein specifisches Gewicht von 1,012 — 1,025 und gab einen Verdunstungsrückstand von 31 — 52 g pro Liter. Die mikroskopische Untersuchung ergab an Epithelelementen Kernzellen, rothbraune granulirte Körperchen, hyaline, rothgefleckte Cylinder, dagegen wie schon erwähnt, keine rothen Blutkörperchen, ferner vereinzelt Harnsäurekrystalle, reichliche Mengen von Natriumurat, jedoch kein Calciumoxalat, endlich Mikrococcus urea. Die chemische Bestimmung lieferte 0,6 — 1,6 Proc. Harnstoff, 0,026 — 0,05 Proc. Harnsäure, Hämoglobin, an der beim Kochen mit Kalilauge entstehenden braunen, im reflectirten Lichte grün schimmernden Farbe erkennbar, 0,3 — 0,5 Proc. Albumin, dagegen weder Gallenfarbstoffe, noch Zucker. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 75.*)

Zuckerhaltiger Harn verliert schon nach kurzer Zeit, wie Méhu gezeigt hat, einen Theil seines Zuckergehaltes Dank der Gegenwart verschiedener organisirter Fermente, deren Wirkung sich nicht auf die Umsetzung des Harnstoffs in Ammoniumcarbonat beschränkt, sondern auch einen, besonders im Sommer, nicht unbeträchtlichen Antheil des vorhandenen Zuckers in Alkohol und Kohlensäure spaltet. Diabetische Harne sollen daher nicht erst nach längerem Stehen, sondern baldmöglichst auf ihren Zuckergehalt untersucht werden. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 147.*)

Relative Mengen von Harnstoff, Phosphorsäure und Zucker im Harn. Aus den diesbezüglichen Untersuchungen von Bretet ergab sich, dass die beiläufig ein Zehntel des Harnstoffs betragende Menge Phosphorsäure mit dem ersteren steigt und fällt, jedoch in einem kleineren Verhältniss. Dagegen existiren absolut keine Beziehungen des Zuckers zu den Mengen der genannten beiden anderen Harnbestandtheile. (*Journ. de conn. méd. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 145.*)

Ueber den Nährwerth von Hafer hatte Perron im Auftrag der französischen Militairverwaltung vergleichende Untersuchungen des Productes von Poitou, von der Bretagne und von Amerika auszuführen. Dabei ergab sich, dass der Hafer von Poitou am reichsten, der amerikanische am ärmsten an Stickstoff ist, während bezüglich des Gehaltes an Stärkemehl der Hafer der Bretagne in erster, der von Poitou in zweiter Linie kommt, und endlich die Mineralbestandtheile im amerikanischen Hafer in der grössten, in dem von Poitou in der kleinsten Menge vorhanden sind. Hiernach würden beide französische Hafersorten unbedingt dem amerikanischen vorzuziehen sein. (*Arch. de méd. et pharm. milit. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 98.*)

Mehlzusatz in der Chocolade weist Pennetier in folgender Weise nach. Er bereitet eine mit 5 Procent Jodtinctur versetzte Mischung aus 1 Volumen Wasser und 2 Volumen Glycerin und zerreibt dann je 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 Tropfen dieses Gemenges mit 0,01 g der zu untersuchenden Chocolade, nachdem dieselbe vorher durch Wasser vom Zucker, durch Alkohol vom Farbstoff, durch Aether vom Fett befreit und nach dem Trocknen wieder fein zerrieben worden war. Durch die beschriebene Jodlösung erfolgt Färbung der Stärkekörner und es werden nun jene sechs Proben unter dem Mikroskop mit eingelegtem Zählgitter untersucht und zwar unter Vergleichung mit mikroskopischen Präparaten, welche durch eine gleiche Behandlung aus Chocolade mit bekannten Mehlzusätzen hergestellt worden sind. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 141.*)

Fruchtweine werden heute beinahe aus allen Obstsorten durch Gährung dargestellt und aus ihnen dann wohl auch die betreffenden Branntweine durch Destillation gewonnen. Man hat dabei häufig mit dem Nachtheil einer schleppenden und nicht zum völligen Abschluss gelangenden Gährung zu kämpfen. Nach Rommier wird diesem Uebelstand in durchgreifender und

einfacher Weise durch Zusatz energisch wirkender elliptischer Weinhefe abgeholfen und es vergährt dann innerhalb 3 Wochen nicht nur sämmtliche in den Früchten, z. B. Himbeeren oder Erdbeeren vorhanden gewesene, sondern eine noch dreimal so grosse zugesetzte Zuckermenge vollständig. Natürlich tritt in so gewonnenen Fruchtweinen eben durch die gänzliche Abwesenheit des Zuckers der Säuregeschmack um so kräftiger hervor, so dass sie sich besser zur Destillation der betreffenden Fruchtbranntweine, welche durch brillantes Aroma excelliren, eignen, als zum directen Genuss. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887. T. XV. p. 223.*)

Der Spirituszusatz zum Weine war Gegenstand eines sehr langen Gutachtens, welches Riche der Pariser Academie erstattete und worin er schliesslich einen solchen Zusatz als sehr nützlich für die Conservirung mancher leichter, saurer, zur Zersetzung neigender Weine erklärt. Die Academie gab daraufhin folgende Resolution ab:

1. Der Alkoholzusatz soll niemals 2 Procent übersteigen.
2. Der bisher unter dem Namen „vinage" übliche stärkere Weingeistzusatz ist nicht allein durch die Alkoholmenge an und für sich, sondern auch dadurch bedenklich, dass er der als „mouillage" bezeichneten Streckung der Weine Vorschub leistet.
3. Da eine Beimengung von höheren Alkoholen, Fuselölen, gesundheitsgefährlich ist, so muss der dem Wein zugesetzte, sowie der in der Branntwein- und Liqueurfabrikation verwendete Weingeist durchaus rein sein.
4. Endlich wird noch der Regierung eine Verminderung der Schanklokale, sowie strenge Handhabung der Gesetze gegen die Trunksucht dringend an's Herz gelegt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887. T. XV, p. 231*)

Apfelwein spielt nicht nur bei uns, sondern auch in Frankreich eine sehr wichtige Rolle als Volksgetränk. Man hatte dort früher angenommen, dass bei unverfälschtem Product im Durchschnitt der Aschengehalt gegen 0,3 Procent betragen, 3 Procent Extract erhalten werden und 5—6 Procent Alkohol vorhanden sein müssten. Nun fand aber Lechartier, welcher unzweifelhaft echten Cider aus den verschiedensten Gegenden Frankreichs untersuchte, dass man die Grenzen nicht zu eng ziehen darf. Er erhielt aus 1 Liter des Getränks 1,70—2,80 g Asche, 17,5—100 g Extract, wovon 1,2—78,3 g auf Zucker entfallen, endlich 51—94 ccm Totalalkohol bei 16—76 ccm wirklich vorhandenem Alkohol. Unter Totalalkohol wird verstanden diejenige Alkoholmenge, welche thatsächlich gefunden wurde, zuzüglich derjenigen, welche in Folge der stattgehabten Säuerung schon wieder verschwunden ist, und derjenigen, welche sich aus der vorhandenen Zuckermenge nachträglich noch bilden kann. Die beiden letzten Grössen müssen also aus dem durch Bestimmung gefundenen Gehalt an Essigsäure und Zucker berechnet werden. Vor der Zuckerbestimmung muss aber aller vorhandene Zucker invertirt werden, da $^1/_{10}$ bis $^1/_4$ desselben als nicht reducirender Zucker vorhanden zu sein pflegt. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 157.*)

Der Kupfergehalt der Weine (S. S. 226) musste naturgemäss sehr oft Gegenstand der Untersuchung werden in einem Lande, wo, wie in Frankreich, die mannigfachsten Traubenkrankheiten mikrophytischen Charakters jahraus jahrein durch die verschiedensten, auch durch kupferhaltige Chemikalienlösungen bekämpft werden. Da klingt es denn einigermaassen beruhigend, dass, wie Gayon und Millardet gefunden haben, zwar der Kupfergehalt des Mostes aus den so behandelten Trauben ein relativ hoher sein kann, dagegen im vergohrenen Wein wieder auf den durchaus unbedenklichen Maximalwerth von 0,6 mg im Liter herabgesunken ist. Besonders beschleunigt wird die Ausscheidung des Kupfers mit der Hefe durch gleichzeitige Anwesenheit von Tannin oder Schwefel, welcher letztere ja auch zur Bekämpfung von Traubenkrankheiten mitverwendet wird. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 153.*)

Derselbe Gegenstand hat Crolas und Raulin beschäftigt, welche fanden, dass ein im Verhältniss von 1 : 24 wechselnder Kupfergehalt der zum Besprengen der erkrankten Reben benutzten Flüssigkeit nur zu einer durch das Verhältniss 1 : 2 ausdrückbaren Schwankung des Kupfergehalts des Traubensaftes Veranlassung giebt und dass von dem Gesammtkupfergehalt der Trauben schon $^9/_{10}$ durch die Trester festgehalten werden. Auch diese Forscher konnten nie mehr als einen Bruchtheil von 1 mg Kupfer im Liter Wein finden und bestätigen auch ausdrücklich, dass nicht nur die Gährungshefe einen weiteren Theil der ohnehin geringen Kupfermenge fixirt, sondern dass auch späterhin beim Lagern eine fortgesetzte Minderung der letzteren stattfindet. (*Ac. d. sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV. p. 156.*)

Der Nachweis von Salicylsäure in gegohrenen Getränken erfolgt bekanntlich in der Regel durch Ausschütteln der angesäuerten Flüssigkeit mittelst Aether, welcher letztere nach seiner Trennung von der wässerigen Flüssigkeit beim Verdunsten die Salicylsäure hinterlässt, die dann in Wasser aufgenommen und durch Eisenchlorid identificirt wird. Nun weist Taffe darauf hin, dass der Aether ja sehr leicht Wasser und aus weingeisthaltigen Flüssigkeiten, wie die hier in Rede stehenden Getränke, natürlich auch Alkohol, hierdurch aber indirect eine Reihe von anderen, in jenen Getränken enthaltenen, meist gefärbten Stoffen in sich aufnimmt, welche dann beim Verdunsten neben der Salicylsäure hinterbleiben und die Eisenreaction verschleiern können. Diesen Missstand vermeidet man vollständig, wenn anstatt reinen Aethers eine Mischung von diesem mit seinem gleichen Volum Petroläther verwendet und damit jede Wasseraufnahme verhindert wird. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887. T. XV, p. 162.*)

Zwei neue Weinfarbstoffe wurden zwar nicht entdeckt, aber gefunden von Ferreira da Silva, welcher die deutsche Industrie beschuldigt, die biederen portugiesischen Portweinproducenten durch Einführung von Theerfarben in Versuchung zu führen. Er hat zwei solche Corpora delicti zu Gesicht bekommen. Die eine dieser Farben bildete ein bräunliches, mit safrangelben Punkten durchsetztes Pulver und besass eine so starke Färbekraft, dass 0,4 g im Stande waren, einen Liter Flüssigkeit dunkel weinroth zu färben. Ammoniak ändert dann die Farbe in gelbgrün um, eine Eigenschaft, welche allerdings sehr geeignet ist, eine Verwechslung mit natürlicher Färbung möglich zu machen. Diese Theerfarbe soll sich als eine Mischung von Sulfofuchsin, Chrysoïn und Methylenblau erwiesen haben und sowohl durch die Manganbioxydprobe von Cazeneuve, als auch nach dem Verfahren von Blarez mittelst Bleihyperoxyd erkannt werden können.

Der zweite in Frage kommende Farbstoff bildet ein homogengefärbtes kaffeegraues Pulver, welches nur die halbe Färbekraft des vorhergehenden Färbemittels besitzt und gleichfalls aus mehreren Verbindungen gemischt ist, wahrscheinlich aus Roccellaroth, Fuchsinviolett und löslichem Indigo. Auch hier resultiren nach Behandlung des gefärbten Weines mit den genannten Hyperoxyden gefärbte Filtrate. Beide Farbstoffzusätze aber beeinträchtigen die Haltbarkeit des Weines. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 67.*)

Ueber das Schicksal der Theerfarbstoffe im Wein, der künstlich damit rothgefärbt wurde, hat Cazeneuve Untersuchungen angestellt. Nach seinen Resulaten können die hier in Frage kommenden Farben, wie Fuchsin, Sulfofuchsin, Bordeauxroth, Purpurroth, Roccellaroth, lange Jahre hindurch sich wenigstens soweit unverändert im Weine halten, dass ihr Nachweis durch die Analyse möglich bleibt. Allerdings wird durch die im Weine und besonders im jungen unausgesetzt vor sich gehenden Veränderungen ein Theil des Farbstoffs niedergeschlagen. Dagegen führen die eigentlichen Krankheiten des Weins, sowohl das sog. Umschlagen, als auch die durch Mycoderma vini und durch Mycoderma aceti bewirkten Veränderungen ziem-

lich rasch zur Zerstörung der künstlichen Farbe, ohne dass jedoch der Wein dadurch zunächst eine besondere Gesundheitsschädlichkeit erwürbe. Mag auch späterhin der Farbstoff zur Schaffung einer solchen beitragen, so ist doch längst zuvor der Wein überhaupt ungeniessbar geworden. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 65.*)

Jatropha multifida, zur Familie der Euphorbiaceen gehörend und in Brasilien einheimisch, findet daselbst nach Peckolt vielfache medicinische Verwendung, indem man entweder die aus den ölreichen Samen bereitete Infusion kelchglasweise oder das durch Pressung gewonnene Oel in der Dosis von 10—15 Tropfen als Abführmittel giebt und den beim Anritzen der Pflanze hervorquellenden Milchsaft als Volksmittel bei Verwundungen äusserlich gebraucht und zwar unter der Bezeichnung „Balsamo". Die Samen enthalten neben indifferenten Körpern, worunter 6 Proc. Glycose, etwa 1 Proc. eines Bitterstoffs und 30 Proc. des erwähnten fetten Oeles, welches mit Schwefelsäure nach und nach eine zinnoberrothe Farbe annimmt. Der berührte Bitterstoff ist in Wasser, sowie auch in Aether, dagegen nicht in Weingeist löslich. Der Milchsaft wird sowohl durch Säuren als durch Alkalien gefällt und giebt mit Eisenchlorid einen kastanienbraunen Niederschlag. (*Rev. pharm. do Rio de Janeiro, 1886, pag. 71.*)

Orthosiphon stamineus ist der Name einer in Südamerika, sowie in Ostindien vorkommenden, zu den Labiaten gehörenden Pflanze, deren kleine, ovale, feingekerbte Blätter in ihren Heimathländern nach Perinelle in ähnlicher Weise wie die Theeblätter behandelt, getrocknet und als Aufguss gegen Nieren- und Blasenleiden allgemein, auch seitens der dort ansässigen europäischen Aerzte mit günstigem Erfolg verwendet werden. (*Nouv. remèd. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 275.*) Dr. *G. V.*

Falsche Cubeben signalisirt J. Rutherford Hill aus England. Dieselben sind von Bombay eingeführt und bestehen in einer Mischung von Beeren einer Rhamnusart, schwarzem Pfeffer, einigen Pfefferstielen, den Blüthen von Alpinia und wenigen echten Cubeben. Derselbe Verfasser meldet eine

Falsche Senega. — Dieselbe entstammt der Chlorocodon Whitei, einer in Südafrika einheimischen Asclepiadee und erscheint seit Kurzem auf dem englischen Drogenmarkt. Die den Eingebornen Natals unter dem Namen „Mundi" bekannte Wurzel soll von denselben wegen ihrer tonischen Eigenschaften geschätzt sein, doch hat sie wenig Aehnlichkeit mit der echten, mehr mit der sogenannten „nördlichen Senega". (*Pharm. Journ. Transact. Jan. 1887.*)

Rhizoma Veratri viridis. — Hinsichtlich der Unterscheidung der Rhizome von Veratrum viride und album, welche bekanntlich eine äusserst schwierige ist, theilt Prof. J. Schrenk mit, dass er häufig bei Rhizoma Veratri vir. eine sehr lockere und schwammige Structur beobachtet habe, welche allerdings daher rühren könne, dass die Droge zu unrichtiger Zeit eingesammelt sei. Zu einer sicheren anatomischen Unterscheidung böten einzig und allein die ungleichmässig verdickten Endodermzellen eine Handhabe, deren Lumen bei Veratr. viride die Form eines U, bei V. alb. die eines V aufweisen. (*Amer. Druggist, Jan. 1887.*)

Rad. Taraxaci ermangelt nach Prof. J. Schrenk's Beobachtungen, welcher zahlreiche Handelssorten prüfte, nicht, wie allgemein angenommen wird, des Marks, vielmehr hat genannter Forscher zahlreiche Exemplare mit deutlich ausgebildetem Mark angetroffen, welches in einzelnen Fällen an Stärke sogar den es umschliessenden Holzkörper übertraf. (*Pharm. Journ. Transact. Jan. 1887.*)

Chinesische Canthariden. — Es sind kürzlich auf dem Londoner Drogenmarkt als Ersatz für Canthariden zwei Insecten angeboten worden, nämlich

Lytta Gorhami und Huechys sanguineus. Erstere, mit welcher gegenwärtig noch Untersuchungen im Gange sind, kann möglicherweise etwas Cantharidin enthalten, während dagegen die den Cycaden zugehörige Huechys-Species (ord. Hemiptera), bemerkenswerth durch ihren cochenillerothen Rumpf, höchst wahrscheinlich kein Cantharidin aufweist trotz des Geruches, der allerdings an Canthariden erinnert. (*Pharm. Journ. Transact. Jan. 1887.*)

Anknüpfend an diese Nachricht theilt John Moss mit, dass der scharlachrothe Huechys sanguineus allerdings einen Stoff, welcher die Haut röthet, enthalte, dass aber derselbe nach den von ihm ausgeführten Versuchen nicht im Stande sei, eine Blase hervorzubringen. (*Pharm. Journ. Transact. Febr. 26 1887.*)

Mentholeat. — Von den verschiedenen Lösungsmitteln des Menthols, welche letzteres zum äusserlichen Gebrauch geschickt machen, giebt Prof. Remington der Oelsäure den Vorzug. Das Menthol löst sich beim Erwärmen leicht bis zu 70 Proc. in der Oelsäure. Das Verhältniss, in welchem Verf. das Mentholeat zur Anwendung gelangen lässt, ist:

Menthol	13,0
Acid. oleïnic.	15,0.

(*Therap. Gaz. Jan. p. 36.*)

Bismuthsubjodid, welches neuerdings als örtliches Mittel bei Geschwüren Anwendung findet, wird nach einer Mittheilung von Caswell Mayo ex tempore durch Zusammenreiben von 306 Theilen Bismuthsubnitrat und 165,6 Theilen Jodkalium unter Zusatz von soviel Salzsäure dargestellt, dass eine Paste entsteht. Diese Paste, welche schnell gelb wird, trägt man in Wasser ein, welches das schwere, ziegelrothe Bismuthsubjodid alsbald zu Boden fallen lässt. Das Bismuthsubjodid, welchem die Autoren die Formel BiOJ beilegen, während Verfasser aus ungenannten Gründen an eine andere, nämlich $BiOJ \cdot H^2O$, glaubt, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform und zersetzt sich mit starken Basen und Säuren, im ersteren Falle Bismuthoxyd, im letzteren Jod abscheidend. (*Amer. Journ. of Pharmacy Vol. 58 No. 12.*) (Vergl. auch S. 407.)

Bismuthum oxyjodatum. — Aehnlich wie Caswell Mayo (vergl. vorigen Artikel) empfiehlt auch Dr. A. Sidney Reynolds das Bismuthoxyjodid bei chronischen Eiterungen, Geschwüren etc. als vorzügliches Mittel. Auch innerlich und zwar in Dosen von 0,3—0,6 will Verf. das Präparat als wirksam erkannt haben. Die pharmaceutische Darstellung desselben geschieht nach Reynolds in folgender Weise: Bismuthsubnitrat wird in Salpeter- oder Salzsäure gelöst, die Lösung soweit wie möglich mit Wasser verdünnt und unter beständigem Umrühren in eine Jodkaliumlösung gegossen. Es entsteht ein brauner Niederschlag, welcher bei weiterer Behandlung mit Wasser gelbroth und beim Trocknen ziegelroth wird. Dieser ziegelrothe Niederschlag ist Bismuthoxyjodid, mehr oder weniger mit Subnitrat untermischt. Ein absolut reines Präparat erhält man durch Auflösen von Jodwismut (erhalten durch Sublimation von Jod und Wismut) in Jodwasserstoffsäure oder Jodkaliumlösung und Verdünnen mit Wasser. Das Jodwismut wird von kaltem Wasser wenig angegriffen, zersetzt sich aber mit heissem Wasser zu Bismuthoxyjodid. (*Amer. Journ. of Pharm. Vol. 58. No. 12.*)

J. W. England empfiehlt folgendes Verfahren zur Darstellung des Bismuthoxyjodids: Das Bismuthsubnitrat wird in wenig Salpetersäure gelöst, möglichst weit mit heissem destillirtem Wasser verdünnt und zu einer heissen nicht zu concentrirten Jodkaliumlösung gegossen. Der ziegelrothe Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit warmem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gepulvert. Verf. bemerkt, dass die Flüssigkeiten beim Zusammengiessen nicht kochend sein dürfen, da das Bismuthum oxyjodatum bei zu hohen Temperaturen durch die Salpetersäure eine Zersetzung erleidet, andererseits soll die Wismutlösung zur Jodkaliumlösung gesetzt

werden und nicht umgekehrt, da in diesem Falle eine Verunreinigung des Bismuthum oxyjodatum mit Subnitrat resultiren würde. Dies Mengenverhältniss zwischen dem anzuwendenden Bismuthsubnitrat und Jodkalium ergiebt sich aus folgender Gleichung

$$BiONO^3 . H^2O + KJ = BiOJ + KNO^3 + H^2O$$
$$306 + 165{,}6 = 352{,}6 + 101 + 18.$$

(*Amer. Journ. of Pharm. Jan. 1887.*)

Liquor Hydrargyri nitrici oxydati. — Trank Moerk macht darauf aufmerksam, dass das Molekulargewicht des in den Vereinigten Staaten officinellen Liquor Hydrargyri nitrici oxydati nicht 327,7 sei, wie die U. S. P. fälschlich angiebt, sondern 323,7; dass ferner die nach der Vorschrift genannter Pharmakopöe bereitete Quecksilbernitratflüssigkeit nicht ca. 50 Proc. $Hg(NO^3)^2$ enthalte, sondern 60 Proc. Verfasser verwirft daher die Formel der U. S. P., welche auf 40 Theile Quecksilberoxyd 45 Theile Salpetersäure und 15 Theile Wasser nehmen lässt, und empfiehlt an ihrer Stelle folgende Vorschrift:

Rothes Quecksilberoxyd	33,32
Salpetersäure	37,38
Destillirtes Wasser . .	29,30
	100,00

Das nach dieser Vorschrift hergestellte Präparat enthält 50 Proc. $Hg(NO^3)^2$, 25 Proc. überschüssige (freie) HNO^3 und zeigt ein spec. Gewicht von 1,885. (*Amer. Journ. of Pharm. Vol. 58. No. 12.*)

Nickelbromür hat kürzlich als Hypnoticum und Sedativum Anwendung gefunden. Es kann durch Behandlung von granulirtem Nickel mit Brom unter Wasser, und vorsichtiges Abdampfen der dunkelgrünen Flüssigkeit in grünen, leicht zerfliessenden Krystallen erhalten werden, welche in Wasser leicht, in Alkohol weniger leicht löslich sind. Zur Darreichung dürfte die Syrupform die geeignetste sein. A. Drew giebt folgende Vorschrift. 137 grain (= 8,878 g) granulirtes Nickelmetall werden mit 377 grain (= 24,43 g) Brom und 12 Unzen (= 340 g) destillirtem Wasser digerirt, bis die Reaction beendet ist. Darauf wird filtrirt, 24 Unzen (680 g) Zucker zugesetzt, aufgekocht und das Ganze mit destillirtem Wasser auf ein Gesammtgewicht von 32 Fluidunzen (= 909 g) gebracht. Der so dargestellte Syrup ist von schön grüner Farbe und enthält in der Fluiddrachme (etwa 1 Theelöffel voll) 5 grain (=0,325) krystallisirtes Nickelbromür. (*Pharm. Journ. Transact. Jan. 1887.*)

Enthält Cannabis indica Nicotin? — In Anknüpfung an die Versuche von Preobrachensky, welcher 1876 Nicotin im Haschisch gefunden haben wollte, prüfte G. W. Kennedy auf's Neue die Cannabis indica auf das giftige Alkaloïd. Während die Abscheidung von Nicotin aus Tabak stets gelang, vermochte Kennedy aus Cannabis indica dasselbe selbst nach verschiedenen Methoden nicht aufzufinden. Kennedy schliesst, dass Nicotin in Cannabis nicht vorhanden sei, er glaubt dagegen, dass ein anderes Alkaloïd in geringer Menge in dieser Pflanze vorkomme. Näheres darüber ist noch nicht gesagt. (*Pharm. Journ. Transact. 1886 Dec.*) *G. Gr.*

C. Bücherschau.

Handbuch der allgemeinen und speciellen Arzneiverordnungslehre. Auf Grundlage der neuesten Pharmakopöen bearbeitet von Dr. C. A. Ewald, Professor an der Universität in Berlin. Elfte neu umgearbeitete und vermehrte Auflage. Berlin, 1887, Verlag von August Hirschwald.

Das „Handbuch der allgemeinen und speciellen Arzneiverordnungslehre“, von welchem abermals eine neue Auflage nöthig geworden ist, dürfte wohl in jeder grösseren Apotheke zu finden sein. Wie es nach einem Ausspruche H. E. Richter's von jeher dasjenige Quellwerk gewesen, welches jeder Arzt studiren und zu Fleisch und Blut verdauen musste, wenn er sich dem Tross der an angelernten Recepten haftenden Praktiker gegenüber als ein Mann der Neuheit und des Fortschritts zeigen wollte, so ist es bei den fort und fort neu auftauchenden Präparaten und Mitteln auch für den Apotheker fast unentbehrlich geworden.

Es ist das erste Mal, dass auf dem Titel des Handbuches, welches seither von einem Mediciner und Pharmaceuten gemeinschaftlich herausgegeben wurde, nur der Name des medicinischen Bearbeiters genannt ist; die sehr wichtige pharmaceutische Mitarbeit hat aber trotzdem auch der vorliegenden Auflage nicht gefehlt und ist dem Apotheker Dr. Dronke anvertraut gewesen. Als eine wesentliche und sehr brauchbare Neuerung bei der Neubearbeitung des Werkes ist die Berücksichtigung mehrerer ausländischen Pharmokopöen und zwar der Pharm. Americana, Austriaca, Brittanica, Gallica, Helvetica, Italica, Neerlandica und Norwegica zu bezeichnen; bei dem immer mehr zunehmenden literarischen und persönlichen Verkehr zwischen den einzelnen Culturstaaten war dieselbe fast zur Nothwendigkeit geworden.

Die äussere Ausstattung des Werkes ist, wie bei den früheren Ausgaben, eine ganz vorzügliche.

Dresden. *G. Hofmann.*

Repertorium annuum Literaturae Botanicae periodicae curavit G. C. W. Bohnensieg, Custos bibliothecae Societatis Teylerianae. Tomus octavus Pars II. Harlemi Erven Loosjes, 1886.

Dem ersten Theile des ersten Bandes, der die literarischen Nachweise bezüglich der allgemeinen und speciellen Morphologie und Physiologie der Pflanzen behandelt, folgt jetzt der zweite, der ganz in derselben Reihenfolge alle die Beschreibung der Pflanzen betreffenden Arbeiten aufführt. Er beginnt mit den Leber- und Laubmoosen, ihnen folgen die Gefässkryptogamen, dann die Phanerogamen. a) Gymnospermen — Coniferen, Cykadeen etc., b) Angiospermen — Monokotylen und Dikotylen —, die Familien alphabetisch geordnet. Ueberall wird auf die Zeitschriften hingewiesen, in denen alle die Familien oder einzelne Species derselben besprechenden Arbeiten niedergelegt sind. S. 365—431 werden die verschiedenen grösseren botanischen Werke (Floren), Schriften, Berichte und Beiträge zunächst der europäischen Länder in gesonderten Abschnitten zusammengestellt angeführt, denen sich dann die Asien, Afrika, Amerika und Australien betreffenden anschliessen. S. 431—467 umfasst dann alle die weiteren Zweige der Botanik — Pflanzengeographie, Palaeontologie, Pathologie etc. — botanische Gärten und Sammlungen, pharmaceutische, landwirthschaftliche und Gartenkultur. Den Schluss des zweiten Theiles bilden ein alphabetisches Autorenregister, ein dergl. bezüglich der behandelten Pflanzenfamilien wie einzelnen Species und zuletzt eine Angabe aller der periodischen botanischen Zeitschriften, denen die Notizen entnommen sind. Das überaus reiche Material ist mit so ausserordentlichem Fleisse ermittelt und mit solcher Sorgfalt geordnet, dass sicher alle, die sich für Botanik interessiren, dem Herrn Verfasser zu Danke verpflichtet sind.

Jena. *Bertram.*

Von der Gaea, Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse, ist das März- und auch das April-Heft ausgegeben. Das erstere beginnt mit einer Abhandlung des Herausgebers Dr. H. Klein über die Entstehung der Seen und Wasserläufe der norddeutschen Diluviallandschaft, in der er die von Herrn Professor Dr. Geinitz-Rostock ausgeführten vortrefflichen Untersuchungen und die aus denselben erlangten Resultate

erörtert. Darauf erfolgt die Wiedergabe eines Vortrages des Assistenten der Wiener Sternwarte Rud. Steiner über die bedeutungsvollen Fortschritte, welche durch Anwendung der Photographie auf den gestirnten Himmel (Astrophotographie) gemacht sind, in dem in kurzen Umrissen über die Entwickelung derselben und die dabei benutzten Apparate berichtet wird. Dabei werden die in den letzten Jahren ausgeführten Arbeiten und deren Ergebnisse eingehend besprochen.

G. Schmid liefert einen Beitrag betreffend den Werth und die Verbreitung der Eucalypten, über deren Kultur in Südfrankreich, Italien, Spanien etc. und die Bedeutung dieser Wunderpflanze in medizinischer und kultureller Beziehung. S. 163—69 bringen den Schluss über W. Sievers Reise in der Sierra Nevada de Santa Marta. Es folgen dann weiter Berichte über das Erdbeben auf Ischia, über Fortschritte in dem farbenempfindlichen photographischen Verfahren (nach Vogel) und einen Vortrag von Dr. Stricker über die Sprache naturwissenschaftlicher Mittheilung in Vergangenheit und Gegenwart.

Im April-Heft wird von Theob. Winkler unter Hinweis auf Kopps „Alchemie“ die Geschichte derselben von ihren ersten Anfängen an, ihrer weiteren Entwickelung und Ausdehnung, sowie deren hervorragenden Vertreter und ihre rastlose Thätigkeit in eingehender Weise geschildert, ein höchst interessantes Thema, das in dem nächsten Hefte erst seinen Abschluss findet. Aus den Mittheilungen der k. k. Geographischen Gesellschaft entnommen ist eine Abhandlung über die Hochseen der Ostalpen, in denen die näheren Umstände, unter denen Gebirgsseen — Thal- und Bergseen — auftreten, übersichtlich behandelt werden. Zunächst wird die Frage nach der Entstehung der Seen erörtert — durch Bergstürze, Abdämmung durch Schuttkegel und Moränen, durch Verschiebung von Gletschern etc. — und dabei auf bestimmte Fälle hingewiesen. S. 221—234 enthalten Beiträge zur Statistik der Blitzschläge in Deutschland, 235 u. f. bespricht Professor Lindemann den Einfluss des Mondes zunächst auf die Windrichtung und das Wetter überhaupt. Beide Hefte bringen wie bisher Berichte über neue naturwissenschaftliche Beobachtungen und Entdeckungen und litterarische Erscheinungen.

Jena. *Bertram.*

Der Amateur-Photograph. Monatsblatt. Düsseldorf, Ed. Liesegangs Verlag. 5 Mark der Jahrgang.

Unter obiger Bezeichnung erscheint in monatlichen Heften — das erste umfasst 16 Seiten — ein Werk, das sich die Aufgabe stellt, den Photographen, insonderheit auch den Dilettanten mit dem bekannt zu machen, was auf diesem Felde Neues eingeführt, den letzteren überhaupt Anleitung und Unterweisung in dieser Kunst zu geben In dem vorliegenden Hefte wird die vortheilhafte Anfertigung von Gruppenbildern besprochen, in einem weiteren Artikel Winke für Anfänger bezüglich der bei der Aufnahme vorzunehmenden verschiedenen Manipulationen gegeben und auf alle die Bedingungen hingewiesen, denen man behufs Herstellung guter Bilder gerecht werden muss. Unter der Rubrik „Fragen und Antworten“ werden bestimmte Vorkommnisse besprochen und in fraglichen Fällen Auskunft ertheilt.

Jena. *Bertram.*

Die Analyse der Milch. Anleitung zur qualitativen und quantitativen Untersuchung dieses Sekretes für Chemiker, Pharmazeuten und Aerzte von Dr. med. Emil Pfeiffer in Wiesbaden. Mit fünf Abbildungen. Wiesbaden, Verlag von J. F. Bergmann. 1887.

Verfasser hat im vorliegenden Werkchen den Versuch unternommen, die chemische Analyse der Milch für sich in einem abgeschlossenen Werke zu behandeln, wie dies für andere wichtige Nahrungs- und Genussmittel, so besonders für den Wein bereits geschehen ist. Dies war um so mehr zu

empfehlen, als die Analyse der Milch zur Zeit an zwei Hauptmängeln leidet, zunächst an dem Fehlen einer einheitlichen Methode der Milchuntersuchung, sodann daran, dass innerhalb der verschiedenen verwendeten Methoden eine grosse Anzahl von Bestimmungsarten verschiedener Körper existiren, welche durchaus ungenau sind. Verfasser strebte deshalb dahin, einheitliche Methoden für die Analyse der Milch zu empfehlen, um so die an verschiedenen Orten erhaltenen Resultate direct vergleichen zu können, und andererseits die ungenauen Methoden als solide zu charakterisiren und dadurch zum Verschwinden zu bringen.

Das Buch zerfällt in vier Abschnitte, von denen der erste die qualitative chemische Prüfung der Milch behandelt. Hier wird zunächst ausgeführt, wie man sich überzeugt, ob eine zur Untersuchung stehende milchähnliche Flüssigkeit wirkliche Milch ist und von welcher Thierspecies sie herrührt, für welche letztere Prüfung ein besonderes Reactionsschema aufgestellt ist. Daran schliesst sich die Prüfung der Milch darauf, ob sie frisch und unverfälscht oder durch längere Aufbewahrung verdorben oder durch Zusätze gefälscht ist. Hinsichtlich der Zusätze unterscheidet Verfasser zwischen conservirenden Zusätzen, wozu er kohlensaures Natrium, Borax, Borsäure, Benzoësäure und Salicylsäure rechnet, und Verfälschungen durch Zusatz von Wasser oder Stärkemehl.

Der zweite und umfangreichste Abschnitt ist der quantitativen Untersuchung der Milch gewidmet, wobei nur solche Methoden herangezogen werden, welche streng wissenschaftlichen Anforderungen genügen. Mehrfach schlägt der Verfasser auch Modificationen älterer Methoden oder auch ganz neue Methoden vor und belegt seine Vorschläge im vierten Abschnitt des Buches durch ein reiches, analytisches Zahlenmaterial. Bezüglich der quantitativen Bestimmung des Milchzuckers z. B. führten Pfeiffer's Untersuchungen zu dem Resultate, dass neben dem Soxhlet'schen Verfahren nur eine neue von ihm vorgeschlagene Methode brauchbar ist, während alle anderen niemals richtige resp. übereinstimmende Resultate geben. Der dritte Abschnitt recapitulirt kurz den systematischen Gang der Milchanalyse, während ein Sachregister den Schluss des Buches bildet, welches in den interessirten Kreisen freundliche Aufnahme finden wird.

Geseke. Dr. *Jehn.*

Anatomischer Atlas zur Pharmakognosie. 60 Tafeln in Holzschnitt von Dr. A. E. Vogl, k. k. ö. Professor d. Pharmakologie u. Pharmakognosie an der Wiener Universität. I. Heft. (Tafel 1—15.) Holzschnitte aus dem xylographischen Atelier von F. X. Matoloni in Wien. Wien und Leipzig. Urban & Schwarzenberg. 1887.

Uns eine ausführlichere Besprechung vorbehaltend, sei vorläufig nur auf die vorliegende 1. Lieferung dieses schön ausgestatteten Werkes hingewiesen, die schon insofern einem Mangel abhilft, als sie vorzugsweise die Folia, die im Berg'schen Atlas ganz fehlten, behandelt. Die Abbildungen sind schön ausgeführt, der Text, der auf des Verf. Commentar z. österr. Pharmakopöe hinweist, ist sehr knapp gehalten, er beschränkt sich ausschliesslich auf die kurze Erklärung der Abbildungen. Selbstverständlich wird aber das Buch eine willkommene und nothwendige Ergänzung zu jedem Handbuch der Pharmakognosie sein. — Im Allgemeinen giebt Verf. von jeder Droge eine Abbildung der Epidermis der Ober- resp. Unterseite und des Querschnitts, wozu, wie bei Herb. Cannabis, Fol. Uvae Ursi noch weitere Details treten.

Es werden abgehandelt: Fung. Secalis, Fung. Laricis, Herb. Cannab. Ind., Herb. Absinthii, Fol. Aurantii, Fol. Jaborandi, Fol. Uvae Ursi, Fol. Trifolii, Fol. Belladonn., Fol. Hyoscyami, Fol. Stramonii, Fol. Digitalis, Fol. Menth. piperitae, Fol. Salviae, Fol. Althaeae.

Hoffentlich werden die übrigen 3 Hefte, wie auf dem Umschlag versprochen, rasch auf einander folgen.

Hartwich.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. Mai. [2]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 10. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 10.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

C. Bücherschau.

Ausgegeben den 28. Mai.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaction (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mittheilungen an die Archiv-Verwaltung (Med.-Ass. Pusch in Dessau) einzusenden.

Im Selbstverlage des Vereins. — In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.

Anzeigen.

// ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 10. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Zusammensetzung des Papaverins.

Von Prof. P. C. Plugge.

Von Merck[1], dem Entdecker dieses Alkaloïds, wird die Zusammensetzung des Papaverins durch die Formel $C^{20}H^{21}NO^4$ bezeichnet; Anderson[2] kam bei seinen Untersuchungen zu demselben Resultate, ebenso auch Jörgensen[3] und How[4]. Nach dem Befinden von Hesse[5] würde diese Formel aber nicht die richtige Zusammensetzung ausdrücken und müsste $C^{21}H^{21}NO^4$ werden, einer Formel, die später auch von Beckett und Wright[6] als die richtige anerkannt wurde.

Man findet jetzt noch in einigen Hand- und Lehrbüchern die alte Formel mit C^{20} (z. B. in Husemann-Hilger's Pflanzenstoffe), in den meisten aber, nach Hesse, die Formel mit C^{21} (z. B. bei Beilstein, Würtz, Watt, Ladenburg, Schmidt u. a.).

In meinen früheren Mittheilungen über die Untersuchungen der Opiumalkaloïde,[7] habe ich ebenfalls die Formel mit C^{21} bei meinen Berechnungen des Papaverins angenommen. Erst nach jener Publication kam mir die ursprüngliche Mittheilung Goldschmiedt's[8] zu Händen, woraus sich auf unzweifelhafte Weise zeigt, dass Merck's alte Formel, i. e. $C^{20}H^{21}NO^4$, in der That die richtige

1) Ann. d. Chemie u. Pharm. LXVI. p. 125 u. LXXIII, p. 50.
2) ibid. XCIV, p. 235.
3) Journal f. prakt. Chem. [2] 2, p. 441.
4) Ann. d. Chem. u. Pharm. XCII. p. 336.
5) ibid. CLIII. p. 75 u. Suppl. Bd. VIII, p. 289.
6) Journal of the Chemical Society 1876. I. p. 653.
7) Archiv d. Pharmacie 1886 u. 1887.
8) Monatshefte für Chemie VI, p. 667.

Zusammensetzung des reinen Papaverins angiebt. In Folge dessen habe ich meine früheren in Bezug auf C^{21} erwähnten Angaben umgerechnet für die Formel mit C^{20} und dann zeigt sich mir, dass die so erzielten Resultate in der That eine viel grössere Wahrscheinlichkeit besitzen als die, welche in den früheren mitgetheilten Ziffern ausgedrückt sind.

In ungesuchter Weise erhellt also auch aus meinen Untersuchungen, dass Merck's alte Formel: $C^{20}H^{21}NO^{4}$, die richtige ist.

So zeigt eine nähere Betrachtung der früher von mir mitgetheilten Platinbestimmungen, dass der Unterschied zwischen der berechneten und der gefundenen Quantität Platin nirgends so gross ist, als gerade bei der Papaverinverbindung, wenn man dieses Alkaloïd mit C^{21} berechnet, während dieser Unterschied den gewöhnlichen analytischen Fehler nicht übersteigt, wenn man das Papaverin mit C^{20} annimmt.

Alkaloïd - Platinverbindung	Platingehalt in Procenten		
	Berechnet	Gefunden	Differenz
Morphin - Platinverbindung	19,857	 19,966	+ 0,109
Codeïn - -	19,305	 19,048	— 0,257
Thebaïn - -	18,856	 18,898	+ 0,042
Papaverin - - C^{21}	17,434	1. Bestimm. 17,754	**+ 0,320**
- - - -	-	2. - 17,987	**+ 0,553**
- - - -	-	3. - 17,802	**+ 0,368**
- - - -	-	Durchschnttl. 17,848	**+ 0,414**
Papaverin - - C^{20}	17,885	1. Bestimm. 17,754	— 0,131
- - - -	-	2. - 17,987	+ 0,102
- - - -	-	3. - 17,802	— 0,083
- - - -	-	Durchschnttl. 17,848	— 0,037
Narcotin - -	15,742	 15,830	+ 0,088
Narceïn - -	14,563	 14,548	— 0,015

Zu demselben Resultat führt auch die Betrachtung der von anderen Experimentatoren erhaltenen Ziffern für den Procentgehalt Platin in den Verbindungen der verschiedenen Opiumbasen. Nur beim Papaverin: C^{21} ist der Unterschied zwischen der berechneten und gefundenen Quantität Platin positiv und beziehungsweise sehr gross, während es bei der Annahme von C^{20} für Papaverin, auch hier negativ wird und nicht grösser als anderswo ist. Selbst die von Hesse gefundenen Ziffern sprechen nicht für die von Ihm ange-

gebene Formel $C^{21}H^{21}NO^4$, sondern für die Zusammensetzung $C^{20}H^{21}NO^4$.

Alkaloïd-Platinverbindung	Platingehalt in Procenten			
	Berechnet	Gefunden	Differenz	Autoren
Morphin-Platinverbindung	19,857	19,52	— 0,337	Liebig
Codeïn- -	19,305	19,11	— 0,195	id.
Thebaïn- -	18,856	18,71	— 0,146	Anderson
Papaverin- - C^{21}	17,434	17,825	+ **0,391**	Merck
- - - -	-	17,820	+ **0,386**	Anderson
- - - -	-	17,760	+ **0,326**	Hesse
- - - -	-	17,900	+ **0,466**	Jörgensen
- - - -	-	17,870	+ **0,336**	Goldschmiedt
Papaverin- - C^{20}	17,885	17,825	— 0,060	Merck
- - - -	-	17,820	— 0,065	Anderson
- - - -	-	17,760	— 0,125	Hesse
- - - -	-	17,900	+ 0,005	Jörgensen
- - - -	-	17,870	— 0,015	Goldschmiedt
Narcotin- -	15,742	15,80	+ 0,058	Wertheim
Narceïn- -	14,563	14,52	— 0,043	Hesse

Auch die Bestimmungen des Chlorgehaltes in dem von mir gebrauchten reinen salzsauren Papaverin können zum Beweise dienen von der Richtigkeit der von Merck angegebenen und von Goldschmiedt wieder zu Ehren gebrachten Formel $C^{20}H^{21}NO^4$. Bei vier Chlorbestimmungen erzielte ich folgende Resultate:

1. Best. 0,725 g Papaverin-Hydrochlorid lieferte 0,290 g Chlorsilber,
2. - 0,250 g - - - 0,094 g -
3. - 0,500 g - - - 0,192 g -
4. - 0,750 g - - - 0,2876 g -

Berechnen wir hieraus die im gebrauchten Papaverin-Hydrochlorid anwesende Quantität Salzsäure oder Chlor, und vergleichen wir dieselben mit den berechneten Quantitäten für die Formel $C^{21}H^{21}NO^4$, HCl und $C^{20}H^{21}NO^4$, HCl, so ist es nicht zweifelhaft, welche der beiden Formeln als die richtige betrachtet werden muss.

Berechnet für $C^{21}H^{21}NO^4$, HCl		Gefunden	HCl	Cl	Berechnet für $C^{20}H^{31}NO^4$, HCl	
HCl	9,420 Proc.	1. Bestimm.	9,809	9,510	HCl	9,720 Proc.
Cl	9,161 -	2. -	9,564	9,354	Cl	9,454 -
		3. -	9,767	9,483		
		4. -	9,753	9,474		
		Durchschn.	**9,723**	**9,455**		

Während also die durchschnittliche Ziffer meiner Chlorbestimmung 9,45 beträgt, fanden Goldschmiedt 9,38 und 9,47, Merck 9,42 und Hesse 9,31.

Schliesslich spricht auch das Resultat von vier Elementar-Analysen für die Formel $C^{20}H^{21}NO^{4}$. Für diese Analysen wurde aus dem reinen Papaverin-Hydrochlorid das Alkaloïd im freien Zustande abgeschieden durch Präcipitiren der Lösung des genannten Salzes mit einer Lösung von Natriumacetat. Das auf ein Filter gesammelte und darauf gut abgewaschene Papaverin wurde sodann aus Alkohol umkrystallisirt.

Da ich früher schon dargethan habe, dass durch Natriumacetat ausser Papaverin nur Narcotin und Narceïn präcipitirt, während Morphin, Codeïn und Thebaïn in Lösung bleiben, wird durch diese Abscheidungsmethode die Verunreinigung des Papaverins mit denjenigen Alkaloïden, welche den procentischen Gehalt Kohlenstoff geringer würden ausfallen machen, ausgeschlossen. Bloss Narcotin und Narceïn werden, wenn sie im Salze anwesend wären, nach der von mir angewandten Abscheidungsmethode nicht entfernt werden, doch sie würden den Kohlenstoffgehalt höher ausfallen machen und also auch die Formel gerade in einer Richtung ändern, welche der, wofür wir hier Beweise beibringen wollen, entgegengesetzt ist. Dass aber auch Narcotin und Narceïn abwesend waren, also das für diese Elementar-Analysen gebrauchte Papaverin vollkommen rein war, folgte schon aus Allem, was ich über das gebrauchte Papaverin-Hydrochlorid, aus dem es abgesondert war, mitgetheilt habe.

Die Resultate waren folgende:

I.	0,19964 g	Papaverin gaben	0,5180 g	Kohlensäure,	
II.	0,17555 g	- -	0,4577 g	-	
III.	0,2145 g	- -	0,5541 g	-	u. 0,1258 g Wasser,
IV.	0,30105 g	- -	0,7772 g	-	u. 0,17038 g Wasser.

In 100 Theilen Papaverin wurden also gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	Durchschnittl.
C	70,761	71,108	70,451	70,406	70,68
H	—	—	6,516	6,221	6,368.

Diesen Zahlen stelle ich zum Vergleiche die durch Berechnung aus den beiden strittigen Formeln des Papaverins erhaltenen zur Seite.

	Berechnet für $C^{21}H^{21}NO^4$	Gefunden durchschnittlich Ziffern	Berechnet für $C^{20}H^{21}NO^4$
C	71,79	70,68	70,79
H	6,00	6,36	6,21

Auch dieses Resultat spricht also für die Zusammensetzung $C^{20}H^{21}NO^4$.

Aus den erwähnten Gründen habe ich denn auch in meiner letzten Mittheilung[1] als Formel für das Papaverin die Formel mit C^{20} angenommen. In meinen früheren Mittheilungen[2] wurde, in Nachfolgung der meisten Schriftsteller, Hesse's Formel $C^{21}H^{20}NO^4$ angewendet, sodass einige der dort erwähnten Ziffern eine kleine Aenderung erleiden müssen, die aber keinen nennenswerthen Einfluss hat auf das, was ich dort habe beweisen wollen.

Schliesslich erwähne ich rücksichtlich der kleinen Unterschiede in den von mir und andern berechneten Ziffern, dass ich folgende Atomgewichte angewandt habe H = 1, C = 12, N = 14, O = 16, Cl = 35,5, Ag = 108 und Pt = 194,5.[3]

Eine Reaction auf Narceïn.

Von Prof. P. C. Plugge.

Wenn man eine Spur Narceïn in eine Porzellanschale mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst, wird man keine Veränderung gewahr; erwärmt man sie aber auf dem Wasserbade, so wird, wenn die Säure hinreichend concentrirt worden ist, eine prachtvoll violettrothe Farbe auftreten, die bei langer Erhitzung in kirschroth übergeht.

Bringt man in diese rothe Flüssigkeit, nachdem sie abgekühlt ist, eine Spur Salpetersäure oder Kaliumnitritlösung, so entstehen dadurch blauviolette Streifen in der rothen Flüssigkeit.

---

1) Dieses Archiv 1887, p. 343.

2) ibid. 1886, p. 993, und 1887, p. 45 u. 49.

3) Für das Atomgewicht des Platins wurde von Seubert gefunden 194,461 (Fres. Ztschr. 1882, p. 160), von Halberstadt 194,575 (ibid. 1886, p. 296). Die von mir bei meinen Berechnungen gewählte Ziffer ist also sehr nahe der Durchschnitts-Zahl.

Dies Verhältniss des Narceïns ist charakteristisch für jene Basis. Bei Eindunstung der übrigen Opiumbasen mit verdünnter Schwefelsäure nahm ich Folgendes wahr: Papaverin, Morphin und Codeïn lassen, bei Anwendung von Spuren jener Basen, die Flüssigkeit vollkommen farblos; wenn beziehungsweise grosse Quantitäten jener Alkaloïde angewandt werden, theilen Morphin und Codeïn der Säure eine äusserst schwach rosenrothe Tinte mit.

Thebaïn färbt die Flüssigkeit schmutzig gelb- bis grünbraun, und Narcotin roth bis rothbraun. Diese rothbraune Farbe des Narcotins ist leicht zu unterscheiden von der violettrothen Farbe des Narceïns und überdies auch dadurch, dass die Lösung des Narcotins in Schwefelsäure durch eine Spur Salpetersäure sehr intensiv roth gefärbt wird.

Aus dem beschriebenen Verhältniss ergiebt sich weiter, dass einige Opiumalkaloïde bei dieser Eindunstung, also langsamer Concentrirung der Schwefelsäure, andere Farbenerscheinungen zeigen, als bei directem Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte. Dabei bleiben freilich Papaverin, Codeïn und Morphin auch farblos, doch Thebaïn wird direct intensiv rothbraun; Narcotin wird anfangs schwach grün, darauf lichtgelb und bald farblos, während Narceïn sich grünlich gelb bis grünlich braun färbt.

Zur Beurtheilung vom Werthe dieser Narceïnreaction habe ich auch ihre Empfindlichkeit geprüft und dieselbe mit der der übrigen charakteristischen Narceïnreactionen verglichen, namentlich mit der Reaction mit concentrirter Schwefelsäure, der Arnold'schen Reaction (Erwärmung des Narceïns mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und einer Spur Phenol, wobei eine prächtig rothe Farbe entsteht), und der Reaction mit Jodwasser (Blaufärbung).

Ich fand bei diesen Versuchen mit stets geringern Quantitäten Narceïn folgende Grenze der genannten Reactionen:

1. Concentrirte Schwefelsäure färbt noch 0,000005 g Narceïn grüngelb.

2. Die Arnold'sche Reaction ist sehr schön und auch charakteristisch für Narceïn, wenn die Quantität Alkaloïd nicht zu gering ist, da schon bei Erwärmung des Reagens für sich (ich gebrauchte reine Schwefelsäure und ein sehr schönes, weisses, krystallisirtes Phenol) eine geringe Rothfärbung auftritt.

3. Jodwasser giebt noch eine gleich wahrnehmbare Blaufärbung mit 0,000015 g Narceïn.

4. Eindunstung mit verdünnter Schwefelsäure giebt ebenfalls mit 0,000015 g noch eine schwache Rothfärbung.

Diese Rothfärbung des Narceïns gleicht jener, welche bei Eindunstung des Andromedotoxins mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird; während man aber bei letztgenanntem Stoff auch bei Eindunstung mit 25procentiger Phosphorsäure und mit verdünnter Salzsäure eine ähnliche Rothfärbung erhält, bleibt Narceïn bei Eindunstung mit diesen Säuren vollkommen farblos.

Auch (unreines) Aconitin, das bei Eindunstung mit verdünnter Schwefelsäure Rothfärbung giebt, wird durch verdünnte Phosphorsäure roth gefärbt.

Notizen über Prangos pabularia Lindley, eine Heilpflanze der Hindu-Medicin.

Von Hugo Lojander.

In den zwanziger Jahren unseres Jahrhunderts erregte die in Thibet und Kaschmir einheimische Umbellifere Prangos papularia Lindl. in England recht grosses Aufsehen. Der damalige Superintendent der ostindischen Compagnie Moorcroft[1], hatte in Erfahrung gebracht, dass diese Pflanze in ihrer Heimath eine grosse Rolle als Viehfutter und gelegentlich auch als Volksheilmittel spielte. Gelegentlich einer Dienstreise nach Ober-Assam behufs Einleitung von Verbindungen mit chinesischen Autoritäten in Ela, machte Moorcroft im Sommer 1822 einen Abstecher nach Draz, um Prangos pabularia und ihre so viel besprochene Anwendung zu studiren. Die der botanischen Welt damals noch unbekannte Pflanze, sowie ihre Früchte wurden nun der Direction der Horticultural Society in London gesandt und ihrer besonderen Aufmerksamkeit empfohlen. Moorcroft rühmte die Pflanze als ein in hohem Grade nützliches Futtergewächs, das werth sei, in England und seinen Colonien cultivirt zu werden. Und zwar aus folgenden Gründen. In ihren heimathlichen Gegenden werde Prangos als Heu zum Winterfutter für Schafe und Ziegen eingesammelt. Dieses werde als erhitzend, als

---

1) Royle: Essay on the productive Resources of India, p. 179; Lindley in Quarterly Journal of Science (1825) XIX, p. 1.

rasch Fett erzeugend gerühmt, ausserdem sei die Pflanze ein bewährtes Mittel gegen die gefährliche Krankheit der Schafe, Fasciola hepatica, welche in England nach einem nassen Herbst Tausende von Schafen wegraffte. Moorcroft hob ferner hervor ihre grosse Lebensdauer, sowie ihre Fähigkeit, auf sehr magerem Boden zu wachsen, welcher weder Pflug noch Dünger brauche. Nur eine schlechte Eigenschaft hatte er zu melden: bei Pferden riefen die Früchte der Pflanze Augenentzündung und vorübergehende Blindheit hervor. Culturversuche wurden nun auf Veranlassung der Horticultural Society in den Colonien angestellt, besonders am Cap. Die vielleicht ein wenig zu grossen Erwartungen wurden jedoch wahrscheinlich getäuscht, denn man findet später keine Nachrichten hierüber.

Der englische Botaniker Lindley studirte 1824 das Genus Prangos näher und fand es verwandt mit Cachrys, Krubera, Laserpitium und Rumia. Die Unterschiede veranlassten ihn zur Aufstellung der neuen Gattung, welche er nach der indischen Benennung als Prangos bezeichnete. Lindley beschrieb zwei Arten, Prangos pabularia und P. ferulacea, welche letztere mit Cachrys orientalis und Cachrys alata Biel., sowie mit Laserpitium ferulaceum L. synonym ist.[1] Nun kennen wir etwa 30 Arten genannter Gattung, von welchen allerdings viele zweifelhaft erscheinen.[2]

In der Pharmakognosie bietet Prangos pabularia Lindl. auch Interesse. Sie spielt ausser als Futterpflanze in ihrer Heimath noch heute in der Medicin der Hindu eine Rolle; ihre Früchte werden von den Drogisten der ostindischen Städte unter den Benennungen Prangos oder Komal geführt. Speciell in Bombay wird sie unter dem vom Petroselinum hergeleiteten arabischen Namen Faturasaliyun oder Futtersalum als Stimulans und Carminativum, auch als fruchtabtreibendes Mittel gebraucht.[3] In Kaschmir wird die Droge als Mittel gegen die oben erwähnte Krankheit der Schafe angewendet, und in Thibet, wo die Pflanze am kräftigsten gedeiht, ist dieselbe als Futter noch heute sehr geschätzt. Ausser diesen Thatsachen bietet dieser Gegenstand dadurch ein Interesse, dass

---

1) Lindley l. c. p. 7.

2) Bentham et Hooker: Genera plantarum. Vol. I. p. 904.

3) Dymock: Vegetable materia medica of Western India, Bombay et London 1884, p. 312.

einer der frühesten Erforscher der indischen Medicin, Royle[1], die Behauptung aufstellte, dass unsere Pflanze mit der von Arrianos in seiner Beschreibung der Feldzüge Alexanders des Grossen erwähnten σίλφιον, Silphium, identisch sei.[2] Dort wird hierüber berichtet, dass in demjenigen Theile des Kaukasus, welchem jetzt der Hindu-Kush entspricht, nur Fichten und Silphium vorkämen. Da die Gegend aber von einem zahlreichen Volke bewohnt war, welches grosse Schafheerden besass, erhielt das Silphium Bedeutung als Futter. Sein Geruch lockte die Thiere schon von weitem heran, sogar „— — — depastoque flore, radicem etiam suffodiunt atque arrodunt". Ausserdem zeigt die Prangos-Frucht bezüglich der Rippen und besonders in ihrem inneren Bau grosse Aehnlichkeit mit Conium.

Von dem perennirenden Kraute mit seiner mächtigen, oben 18 bis 22 Zoll im Umfang messenden Wurzel, giebt Wallich in seinem grossen Werke Plantae rariores asiaticae ein schönes Bild.[3] Hier mag nur die Frucht beschrieben werden.

Die schmutzig-gelben Früchte (Fig. 1) sind 5—8 mm lang, 3—4 mm breit, fast stielrund, oben am Scheitel von den Griffelpolstern gekrönt. Beim Druck zerfallen sie in ihren beiden Hälften, welche an dem Fruchtträger haften. Jedes Merikarp trägt 5 stark hervortrende, flach wellenförmig verlaufende, heller gefärbte Rippen. Secundäre Rippèn sind nicht vorhanden. Der Geruch der mir vorliegenden sehr alten Droge, welche Herr Professor Flückiger von dem jetzt nicht mehr existirenden India Museum in London bekommen, ist noch ein wenig bemerkbar, etwa an Fenchel erinnernd. Der Geschmack eigenthümlich aromatisch.


Fig. 1.

Unter dem Mikroskope zeigt ein Querschnitt der Merikarpien (Fig. 2) eine grosse Aehnlichkeit mit jenem der Schierlingsfrucht. Das prächtige Perikarp ist in den fünf grossen, unregelmässig gestalteten Rippen von ebensovielen Gefässbündeln durchzogen, vier kleinere Bündel werden an jeder Seite der schmalen, unebenen Fugenfläche sichtbar. Das übrige Gewebe besteht aus einem radial geordneten Parenchym. Das Perikarp umschliesst ziemlich lose den regelmässigen,

1) Dymock l. c.

2) Arriani Nicomediensis de Expeditione Alexandri magni libri VII, cum notis varior., ex recens. Georg. Raphaellii. Amstelaedami 1757. Lib. III, Cap. XXIX, p. 248.

3) Wallich, Plantae rariores asiaticae. Vol. III, Taf. 212. London 1832.



Fig. 2. Querschnitt durch ein Merikarp. gf Gefässbündel, o Oelbehälter, e Embryo (60/1 Vergr.).

etwa als nierenförmig zu bezeichnenden Samen, welcher nach aussen von einer regelmässigen, braun gefärbten Linie und von einer Menge grosser, ovaler Oelbehälter, etwa 40 an der Zahl, bestehend, begrenzt ist. Diese Zellenlinie wölbt sich als Halbkreis von den beiden Seiten nach innen zu und giebt der Frucht das Aussehen der Früchte der Campylospermeen. Die Oelräume sind mit gelbbraunem ätherischem Oele gefüllt. Das aus strahlig angeordneten, polygonalen, fettes Oel und Aleuronkörner enthaltenden Zellen bestehende Endosperm umschliesst den dunkelbraun gefärbten, verhältnissmässig grossen Embryo. Stärke ist nicht nachweisbar.

Bis jetzt sind die Bestandtheile der in Europa nunmehr wenig beachteten Droge nicht untersucht.

Strassburg, Pharmaceutisches Institut der Universität.

Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Halle.

Toxicologisches.

Von Georg Baumert.

Aus des Verfassers Bericht über die von ihm 1885/86 im chemischen Universitätslaboratorium zu Halle ausgeführten toxicologischen Analysen.

Nachstehend gestatte ich mir aus meinem oben citirten Berichte einige Stellen hervorzuheben, von denen ich glaube, dass sie den mit toxicologischen Untersuchungen sich beschäftigenden Fachgenossen einiges Interesse bieten. Da ich jede toxicologische Analyse wissenschaftlich so weit als möglich auszunutzen suche, z. B. in Bezug auf die Vergleichung verschiedener, älterer und neuerer, Methoden bei Ausmittelung des einen oder anderen Giftes, bei der Reinigung und Prüfung von Reagentien u. dergl. mehr, so hoffe ich, dass sich in dieser und gelegentlich folgenden Mittheilungen einige, ihre Veröffentlichung rechtfertigende, Beobachtungen und Erfahrungen finden werden.

Der erste Fall, dessen hier gedacht werden soll, gab Veranlassung und Gelegenheit die Beckurts'sche Methode des Arsennachweises zu prüfen.

Aus der Voruntersuchung war nur bekannt, dass J. in F. nach theilweisem Genuss des Mittagessens heftig erkrankt und noch selbigen Abends gestorben war. Die Diagnose war auf Phosphor- oder Arsenikvergiftung gestellt. Die chemische Untersuchung hat die letztere Annahme bestätigt.

Der geringe Speiserest, bestehend aus Kartoffelbrei, Mohrrüben und Fett, enthielt noch Arsenik in Substanz, der sich beim Aufweichen und Abschlemmen leicht aussondern und in bekannter Weise prüfen liess. Ein etwa erbsengrosses Stück des Speiserestes mit Schwefelammonium digerirt, lieferte ein Filtrat, welches auf Zusatz von Salzsäure einen starken gelben Niederschlag gab, der als Schwefelarsen identificirt wurde.

Der trockne Speiserest (im Ganzen 2—3 g) enthielt nach quantitativer Ermittelung noch mindestens 0,025 g As^2O^3.

Aus einem Theile des mit Erde, Moos etc. vermischten Erbrochenen wurden zwei deutlich sichtbare Arsenspiegel, sowie einige Flecke auf Porzellan erhalten.

Was die Untersuchung der Organe anbetrifft, so konnte nur aus Magen und Duodenum, beide vollständig leer, ein äusserst geringer Anflug im Rohr des Marsh'schen Apparates, aber keine Flecken auf Porzellan erhalten werden; die entfernteren Organe (Leber, Niere, Milz) lieferten überhaupt keinen als Arsenspiegel anzusprechenden Anflug. Unter Berücksichtigung der Krankengeschichte war das fast negative Ergebniss bei der Untersuchung der Leichentheile wohl erklärlich; durch stundenlanges Erbrechen, welches dem Mittagessen folgte, war das Gift sogleich aus den ersten Wegen, bis auf minimale Spuren, welche sich noch im Magen und Duodenum vorfanden, entfernt worden.

Zur Abscheidung des Arsens aus den Untersuchungsobjecten wurde bei dieser Untersuchung, wie schon angedeutet, die damals erst kurze Zeit bekannte Methode von Beckurts[1] zur Anwendung gebracht, d. h. die Untersuchungsobjecte wurden mit Salzsäure (ebenfalls nach Beckurts desarsenirt[2]) und Eisenchlorid der Destillation

1) Dieses Archiv 1884, p. 653.

2) Ebenda 1884, p. 684.

unterworfen und die salzsauren Destillate, nach genügender Verdünnung, unmittelbar im Marsh'schen Apparate geprüft, nachdem die Reinheit der Reagentien und Apparate durch je einen, dem Hauptversuch unmittelbar vorausgehenden „blinden" Versuch sicher gestellt war.

Die Beckurts'schen Angaben hatten sich im vorliegenden Falle vollkommen bestätigt, so dass ich schon seiner Zeit[1] Veranlassung nahm, dieselben zu weiterer Benutzung und Prüfung zu empfehlen. Ich selbst habe hierzu bis jetzt nur noch einmal Gelegenheit gehabt, und zwar in einem später zu besprechenden Falle, in welchem auf Gift überhaupt zu untersuchen war.

Die Beckurts'sche Methode lieferte hierbei ein negatives Resultat und zwar, wie sich später herausstellte, weil die Objecte überhaupt kein Arsen enthielten.

Ein Vorzug der Beckurts'schen Methode vor dem sonst üblichen Verfahren der Ausmittelung des Arsens besteht darin, dass die wenig angenehme und zeitraubende Manipulation der Zerstörung der organischen Substanz umgangen wird.

Zwar hat Beckurts (l. c.) an einer Reihe von Versuchen nachgewiesen, dass bei seinem Verfahren die arsenige Säure und die Arsensäure quantitativ, das Schwefelarsen, sowie das elementare Arsen wenigstens theilweise in das salzsaure Destillat übergehen. Indessen halte ich zur weiteren Prüfung des Verfahrens vorläufig für nothwendig, in Fällen negativen Resultates einen Controlversuch nach dem alten Verfahren via Meyer'sche Schmelze auszuführen.

Derartige Controlversuche werden sich gewiss nur selten als nothwendig erweisen; denn einmal wird man das Beckurts'sche Verfahren meistens nur dann zur Anwendung bringen, wenn die Diagnose direct auf Arsenikvergiftung gestellt ist, und ist diese Diagnose richtig, so wird das Arsen voraussichtlich auch immer gefunden werden. Nur wenn bei Diagnose auf Arsenikvergiftung nach der Beckurts'schen Methode kein Arsen gefunden wird, würde festzustellen sein, ob das andere Verfahren ein gleichlautendes Resultat ergiebt.

In meinem Falle traf dies, wie gesagt, zu; die betreffenden Leichentheile, welche auf Gift überhaupt untersucht werden sollten, waren ca. 2 Jahre alt und enthielten das Arsen, wenn überhaupt, muthmasslich als Schwefelarsen. Da jedoch auch nach der alten

1) Chemiker-Zeitung IX, 904.

Methode Arsen nicht nachgewiesen werden konnte, so erklärt sich hieraus das negative Resultat der Beckurts'schen Methode in der einfachsten Weise.

Der Uebergang von diesem Verfahren zur alten Methode d. h. die Zerstörung der Organe wurde in der Weise bewerkstelligt, dass die salzsauren (natürlich auch eisenhaltigen) Destillationsrückstände gleich in derselben Retorte desorganisirt wurden; sie waren hierzu durch die vorgängige Destillation mit concentrirter Salzsäure auf das Beste vorbereitet.

Nachdem wieder so viel Säure zugegeben war, dass der Retorteninhalt einen dünnflüssigen Brei bildete, wurde derselbe in der mit dem Halse schräg aufrecht gerichteten Retorte auf einem Gasofen über Drahtnetz langsam zum Kochen erhitzt und auf dieser Temperatur bis zur Beendigung der Operation, d. h. bis die Retorte eine fast klare gelbe Flüssigkeit enthielt, erhalten.

Die Zuführung des Kaliumchlorates geschah durch den Tubus mittelst eines darin befestigten Hahntrichters in Gestalt einer, bei der Temperatur des Arbeitsraumes gesättigten, wässerigen Lösung. Dieselbe fiel tropfenweise im Tempo langsamen Pulsschlages in den Retorteninhalt hinein. Wesentlich ist, dass man die Tropfen, damit sie die obenauf befindliche Fettschicht durchschlagen und möglichst tief in die zu oxydirende Masse eindringen können, thunlichst hoch herabfallen lässt. Dies wird leicht dadurch erreicht, dass man die Ausflussröhre des Hahntrichters nur wenig in die geräumige Retorte hineinragen lässt.

Der, wie erwähnt, schräg nach oben gerichtete Hals derselben war durch eine nach unten gebogene lange Glasröhre mit einem kleinen Präparatenglase verbunden, in welchem sich etwa verflüchtigte, condensirbare Stoffe sammeln konnten und welches andererseits eine lange aufrechte Röhre trug, durch welche schädliche und widerliche Dämpfe in den Schornstein abgeführt wurden.

Diese kleine Modification der Zerstörung von Organen hat mich sehr befriedigt. Abgesehen davon, dass man dabei durch Chlor etc. nicht belästigt wird, ist man von der Zuführung des Oxydationsmittels, welche selbstthätig erfolgt, unabhängig. Letzteres gelangt vollständiger zur Ausnutzung, als wenn man es portionsweise in Substanz hineinwirft; denn im oberen Theile der Retorte waren grüne Dämpfe von nutzlos entweichendem Chlorgase kaum bemerkbar.

Beobachtet man, dass die einfallenden Tropfen des Oxydationsmittels nicht mehr so energisch wirken, wie zuerst, so giebt man etwas Säure zu.

Die Operation geht, soweit meine Erfahrung reicht, glatter und schneller zu Ende, als wenn man in offener Schale auf dem Wasserbade oxydirt, da sie bei höherer Temperatur vorgenommen wird.

Dass man statt der Retorte sich eines mit Hahntrichter etc. entsprechend vorgerichteten geräumigen Kolbens bedienen kann, ist selbstverständlich.

In einem zweiten und dritten Falle handelte es sich um versuchte bezw. vollendete Vergiftung eines Kindes durch Phosphor und zwar mit Hülfe von Milch, die angeblich 3 Mäusepillen und 4 Streichholzköpfchen enthielt.

Zeugen hatten das Kind, welches die vergiftete Milch sofort wieder von sich gab, Abends von einem „Feuerschein“ umgeben gesehen.

In Uebereinstimmung hiermit wurde der Milchrest bei der Prüfung nach der Mitscherlich'schen Methode noch stark phosphorhaltig gefunden.

Der Topf, worin diese Milch präparirt war, enthielt einen im Laufe der Zeit zusammengetrockneten kleisterartigen Rückstand, welcher wohl Pillenmasse war, da er ausser der Stärkereaction freie Säure enthielt und sein alkoholischer Auszug bezw. dessen in Salzsäure aufgenommener Verdampfungsrückstand eine starke Phosphorsäurereaction (mit Ammoniummolybdänat) lieferte.

Die anderen, zur Untersuchung vorliegenden Objecte (Wäsche, wollene Armbänder, das Hütchen der Trinkflasche) gaben nur Extracte mit sehr geringer Phosphorsäurereaction, welche auf Rechnung der natürlichen Phosphate in der Milch gesetzt wurde.

Zur quantitativen Bestimmung des freien Phosphor's in dem Milchreste wurden 855 g davon, mit Weinsäure sauer gemacht, so lange im Dampfstrome destillirt, bis ca. 100 ccm Destillat nach dem Eindampfen mit Chlorwasser nicht mehr auf Ammoniummolybdänat reagirten. Das Gesammtdestillat ist dann ebenso behandelt und im Rückstande die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt worden.

Das Resultat war folgendes:

855 g Milch lieferten 0,010 g $Mg^2P^2O^7 = 0,0028$ g P.

Hieraus ergiebt sich pro 1 l Milch ein Gehalt von ca. 3,38 mgr freien Phosphors.

Diese Menge würde nach den Ermittelungen von L. Meyer und Schifferdecker [1] der Hälfte bis Dreiviertel des im Liter Milch ursprünglich vorhanden gewesenen freien Phosphors entsprechen.

Beiläufig sei noch erwähnt, dass zwischen dem Vergiftungsversuch und der Analyse des Milchrestes ein Zeitraum von 5 — 6 Wochen lag. Ich sollte ferner angeben, wie viel Phosphor in einer resp. drei Mäusepillen enthalten sei?

Zur Beantwortung dieser Frage wurden 8 Pillen (dieselben, von denen 3 angeblich in die Milch gethan worden waren) im Gewichte von 0,59 g durch Salpetersäurehydrat oxydirt, der Verdampfungsrückstand schwach geglüht, in salpetersaurem Wasser gelöst und auf 100 ccm verdünnt.

50 ccm dieser Lösung (entsprechend 4 Pillen oder 0,295 g Pillensubstanz) lieferten 0,0325 g $Mg^2 P^2 O^7$ = 0,009 g P = 3,05 Proc. P.

Eine zweite, von Herrn stud. pharm. Block ausgeführte, Bestimmung ergab 3,55 Proc. P.

Nach Abzug von 0,3 Proc. P, welcher auf die Phosphate in der Grundmasse (Mehl) der Pillen entfällt, bleiben also rund 3 Proc. Phosphor als ursprünglich wirksamer Bestandtheil der vorliegenden Pillen übrig.

Da aber 100 Pillen durchschnittlich 6 g wogen und 100 g Pillen nach obiger Ermittelung 3 g Phosphor enthielten, so entfällt auf die einzelne Pille ein durchschnittlicher Phosphorgehalt von 1,8 mgr.

3 Pillen hätten demnach 5,4 mgr P enthalten.

Noch bevor dieser Fall als „Mordversuch“ zur Aburtheilung gelangte, starb das Kind, welchem die vergiftete Milch zugedacht war, und es wurde nunmehr von Seiten des Gerichts die chemische Untersuchung verschiedener Theile (Speiseröhre, Magen, Leber, Milz, Nieren, Blut) der Leiche angeordnet zum Zwecke der Feststellung, ob der Mordversuch vielleicht die Ursache des, übrigens fast 7 Wochen später erfolgten Todes des qu. Kindes gewesen sein könne?

Diese Frage blieb indessen offen, da die Untersuchung der genannten Objecte, sowohl nach der Mitscherlich'schen, wie nach der Dusart-Blondlot'schen Methode ein, unter den obwaltenden Umständen übrigens mit ziemlicher Sicherheit vorauszusehendes, absolut negatives Resultat ergab.

---

1) Zeitschrift f. analyt. Chemie 11. 279.

Einen weiteren Fall von muthmaasslicher, aber ebenfalls unerwiesener, Phosphorvergiftung, der meines Wissens nicht zur Aburtheilung gekommen ist, erwähne ich nur, weil hier die dem Gerichtschemiker zur Beachtung empfohlenen rothen Flecken an der inneren Magenwandung, sowie eine hochgradige Verfettung der inneren Organe, insonderheit der Leber, ganz in die Augen fallend waren. Da jedoch chemisch keine, für Phosphorvergiftung sprechende Thatsache festgestellt werden konnte, so musste die entscheidende Stimme dem medicinischen Gutachten überlassen werden. Wie dieses gelautet hat, ist mir nicht bekannt geworden.

In einem vierten Falle handelte es sich um eine Carbolsäurevergiftung mit tödtlichem Ausgange.

Da der Sachverhalt von vornherein nicht zweifelhaft war, so konnte es sich bei der chemischen Untersuchung nur um den Nachweis bezw. die quantitative Bestimmung der Carbolsäure in verschiedenen Organen des Verstorbenen handeln.

Dieser Nachweis ist in der üblichen Art: Destillation der mit Weinsäure angesäuerten Objecte im Wasserdampfstrome und Fällung des Destillates mit Bromwasser, geführt worden. Die quantitative Bestimmung geschah als Phenoltribromid durch unmittelbare Wägung desselben im gewaschenen und getrockneten Zustande. Der Schmelzpunkt des genannten Bromids zeigte sich in Folge beigemengter fremdartiger Stoffe etwas erhöht, nämlich 96° — 97° C.

Von diesem so beschaffenen, also nicht ganz reinen, Phenoltribromid wurden erhalten aus:

A. 255 g vom Object I (Mageninhalt, Theile des Magens, Darmes und der Leber) in 480° g Destillat 0,0336 g Phenoltribromid = 0,0095 g Phenol entsprechend 0,00372 Proc. des Objectes.

B. 342 g vom Object II (Nieren, Harn, Harnblase) in 1666 g Destillat 2,33 g Phenoltribromid = 0,6617 g Phenol entsprechend 0,1934 Proc. des Objectes.

Nieren, Harn und Harnblase waren demnach der Hauptsitz des Giftes.

Berücksichtigt man, dass der in Untersuchung genommene Theil der Objecte etwa die Hälfte ihrer Gesammtmenge betrug, so sind hier Carbolsäuremengen ermittelt worden, welche nicht als Zersetzungsprodukte von Eiweissstoffen im lebenden bezw. todten Organismus angesprochen werden können, sondern dem Körper von aussen zugeführt wurden.

Trotz dieses Carbolsäuregehaltes zeigten die Objecte am zweiten Tage nach der Obduction doch schon recht merkliche Symptome der Fäulniss, allerdings in den heissen Julitagen 1885.

In einer gelegentlichen Fortsetzung dieser Mittheilung gedenke ich einen recht lehrreichen Fall muthmaasslicher Colchicinvergiftung, über den z. Zt. die Acten noch nicht geschlossen sind, zu veröffentlichen.

Bismuthum oxyjodatum.

Von G. Greuel in Ferdinandshof.

Das Wismuthoxyjodid, welches bisher nur in der Jodwismuthreaction von Bunsen eine bemerkenswerthe Rolle spielte, scheint nach den Erfolgen, welche Reynolds[1] mit diesem Präparat als Verbandmittel neuerdings erzielt hat, aus seiner gelehrten Reserve heraustreten und unter den für die practische Therapie wichtigen Präparaten einen Platz einnehmen zu wollen. Der genannte Forscher zieht das Wismuthoxyjodid bei chronischen Eiterungen, syphilitischen Geschwüren etc. dem Jodoform, innerlich bei Magenkrankheiten dem Bismuthsubnitrat bei weitem vor, und E. Matlack[2], welcher im „Philadelphia Hospital" mehrere Monate hindurch Gelegenheit hatte, die Wirkung des Bismuthoxyjodid zu studiren, kommt zu dem Schlusse, „dass dasselbe überall da mit Vortheil anzuwenden sei, wo bisher das Subnitrat gebraucht wurde, und dass seine örtliche Wirkung wesentlich derjenigen des Jodoform gleiche, nur mit dem Unterschiede, dass ersteres der giftigen Nebeneigenschaften, sowie des unangenehmen Geruches ermangele, wodurch sich letzteres so unvortheilhaft auszeichne, und dass endlich weit geringere Gewichtsmengen Bismuthoxyjodid ausreichend seien, um gleich grosse Wundflächen zu bedecken."

Angesichts des Lobes, welches dem Bismuthoxyjodid von den amerikanischen Aerzten gespendet wird, sowie des Umstandes, dass bereits einige deutsche Drogen-Firmen den soeben Bedeutung gewinnenden Artikel in ihren neuesten Preislisten führen, dürfte es vielleicht nicht unangezeigt sein, der pharmaceutischen Seite dieses Gegenstandes in einer kurzen Besprechung näher zu treten und unter

1) Amer. Journ. Pharm. Jan. 1887.

2) Ebendaselbst.

Zusammenfassung des hierüber bereits Bekannten auf einige neue Gesichtspunkte hinzuweisen, welche sich dem Verfasser bei seiner Arbeit ergeben haben.

Die bezüglich des Wismuthoxyjodids sich findenden Notizen sind spärlich und zerstreut. Von den mir zugänglichen Handbüchern berichtet nur Gmelin von einem Wismuthoxyd-Jodwismuth, welches sich beim Kochen von Jodwismuth (erhalten durch Sublimation von Wismuthmetall und Jod) mit Wasser unter gleichzeitiger Bildung von Jodwasserstoffsäure als „brauner" Niederschlag abscheidet. Brauchbarere Anhaltspunkte bieten die im American Journal of Pharmacy Dec. 1886 und Jan. 1887 veröffentlichten Arbeiten von Mayo und England, welche daher auch im Nachfolgenden eine besondere Berücksichtigung finden sollen.

Das von Reynolds empfohlene und jetzt auch im deutschen Chemikalienhandel erscheinende Wismuthoxyjodid ist ein ziegelrothes, bald mit einem bräunlichen, bald mit einem gelblichen Farbenton nüancirtes schweres Pulver, welches sich weder in Jodkaliumlösung und Wasser, noch in Chloroform, Aether, Weingeist und Schwefelkohlenstoff löst. Unter dem Mikroskop löst es sich in sehr kleine röthlichviolett durchschimmernde kubische Kryställchen auf (vergl. nebenstehende Fig. 1). Das mit Wasser gekochte, dann abfiltrirte Bismuthoxyjodid liefert ein schwachsaures Filtrat, welches etwas freie Jodwasserstoffsäure enthält. Mit concentrirten Aetzalkalien gekocht, zersetzt es sich in die entsprechende Jodverbindung und unlösliches Bismuthoxyd; verdünnte Aetzalkalien sowie die Lösungen der Alkalicarbonate wirken nur langsam auf das Oxyjodid ein. Verschieden verhält sich dasselbe gegenüber den Säuren.

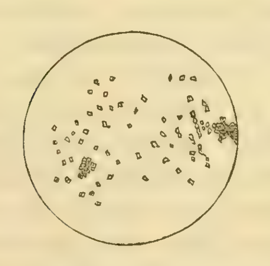


Fig. 1. Bismuthum oxyjodatum. (500 fach vergr.)

a. Verdünnte Säuren (1 + 5).

1) H^2SO^4 — partielle Lösung der Zersetzungsproducte. In Lösung gehen $Bi^2(SO^4)^3$ und HJ, während J in Form eines schwarzen Pulvers zurückbleibt.

Chemischer Process: $2BiOJ + 3H^2SO^4 = Bi^2(SO^4)^3 + 2H^2O + 2HJ$; $2HJ + H^2SO^4 = J^2 + 2H^2O + SO^2$.

2) HCl — partielle Lösung der Zersetzungsproducte. In Lösung befinden sich HJ und $BiCl^3$; der Zersetzungsprocess verläuft analog dem vorigen.

3) HNO^3 — partielle Lösung der Zersetzungsproducte; in Lösung befinden sich HJ und $Bi(NO^3)^3$.

4) CH^3COOH — wirkt langsam auf Bismuthoxyjodid ein; nach stundenlanger Maceration lassen sich im Filtrat geringe Mengen HJ nachweisen.

b. Concentrirte Säuren.

1) H^2SO^4 — partielle Lösung der Zersetzungsproducte. In Lösung befinden sich $Bi^2(SO^4)^3$, HJ und ein beträchtlicher Theil Jod, welches letztere die Flüssigkeit rothviolett färbt; ungelöst bleibt etwas Jod.

2) HCl — vollständige Lösung der Zersetzungsproducte. Die gelbgrünliche Lösung enthält ausser $BiCl^3$ und HJ noch freies Jod.

3) HNO^3 — weinrothe Lösung beim Erhitzen im Wasserbade. Zersetzungsproducte: $Bi^2(NO^3)^3$; HJ; J.

4) CH^3COOH — verhält sich wie die verdünnte Säure. Demnach scheint die von England referirte Beobachtung Woodmanns und und Tidy's, wonach das Bismuthoxyjodid sich ohne Aufbrausen in Essigsäure lösen soll, uncorrect zu sein. Ebenso irrthümlich ist die Ansicht der genannten Autoren, dass bei der Auflösung von BiOJ in concentrirter Salzsäure nur freies Jod, keine Jodwasserstoffsäure gebildet wird. Sowohl bei der Behandlung des Oxyjodids mit Salzsäure als auch mit Schwefelsäure findet die Bildung von Jodwasserstoffsäure statt, nur zersetzt sich dieselbe sehr bald in Gegenwart starker Säuren, namentlich der Schwefelsäure in ihre Componenten, und man muss daher, soll der Nachweis immer unzweifelhaft gelingen, schnell arbeiten.

Die Darstellung

des Wismuthoxyjodids kann nach folgenden Methoden erfolgen:

1) Man kocht das durch Sublimation von Bismuthmetall und Jod erhaltene Wismuthjodid (BiJ^3) mit viel Wasser, sammelt den ziegelrothen Niederschlag auf einem Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus und trocknet.

$$BiJ^3 + H^2O = BiOJ + 2HJ.$$

Das Verfahren liefert allerdings ein reines Präparat, eignet sich aber wegen seiner Umständlichkeit wenig für die pharmaceutische Praxis.

2) Verreibungsmethode von Mayo. 306 Theile Bismuthsubnitrat werden mit 165,6 Theilen Jodkalium unter Zusatz von soviel verdünnter Salpetersäure (oder Salzsäure) zusammengerieben, dass eine Paste entsteht, welche in Wasser eingetragen und gut ausgewaschen wird. Der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wird getrocknet. Die Methode liefert in obiger Fassung ein nur unvollkommenes Präparat. Ein bedeutend reineres Oxyjodid erhält man, wenn man 1) den Säurezusatz so weit fortsetzt, bis die Farbe der Paste in schwarzbraun übergegangen ist, und 2) indem man den mit viel Wasser angerührten Niederschlag 4—5 Stunden bei Seite stellt. Etwas Nitrat wird das nach der Mayo'schen Methode bereitete Bismuthoxyjodid aber immer enthalten.

3) Fällungsverfahren von England. 306 Theile Bismuthsubnitrat werden in ca. 900 Theilen reiner Salpetersäuren gelöst, bis zur beginnenden Trübung mit heissem Wasser verdünnt, und unter Umrühren in eine heisse Lösung von 165,6 Theilen Jodkalium in ca. 2500 Theilen Wasser gegossen. Der zuerst dunkelbraun, nach Behandlung mit Wasser ziegelrothe Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Bei dieser sowie der vorletzten Methode (Nr. 2) ist es wesentlich, einen geringen Ueberschuss von Jodkalium anzuwenden, da dem Oxyjodid aus einem etwaigen Ueberschuss von Subnitrat leicht eine Quelle der Verunreinigung erwachsen könnte, während überschüssiges Jodkalium keinen nachtheiligen Einfluss auf die Güte des Präparates ausübt, sondern sich als solches oder in seinen Zersetzungsproducten im Filtrat wiederfindet. Das nach England's Verfahren dargestellte Wismuthoxyjodid ist von rein ziegelrother Farbe und frei von Nitrat. Es enthält die berechnete Menge Bi^2O^3, nämlich 66,29 Proc.

4) Ein ziemlich naheliegendes Verfahren, welches ich indess nirgends besprochen finde, besteht in der Behandlung von Subnitrat und Jodkalium mit Wasser ohne Säure. Konnte man bei den Methoden 2 und 3 die Bildung von BiJ^3 als den Schwerpunkt der Reaction bezeichnen, so bleibt hier das BiO des Subnitrats bestehen und nur die Säuren werden ausgetauscht:

$$BiONO^3 + KJ = BiOJ + KNO^3.$$

Zur Vollendung der Reaction genügen in der Kälte 2—3 Stunden, bei Siedetemperatur 10—15 Minuten. Es resultirt ein auffallend dunkel gefärbtes Präparat, welches viel Subnitrat enthält.

Von den besprochenen Darstellungsmethoden, deren Reihe übrigens durchaus noch nicht abgeschlossen ist, sondern unter Heranziehung anderweitiger Wismuthverbindungen, wie z. B. des im Handel leicht rein zu beziehenden Subcarbonates, jedenfalls erweitert werden kann, verdient das England'sche Fällungsverfahren den Vorzug. Es liefert ein wirklich ziegelrothes Oxyjodid von vorschriftsmässigem Oxydgehalt.

Prüfung.

Sind reine Materialien verwendet worden, so hat sich die Prüfung auf Chlor, Salpetersäure und Kalium zu beschränken. Die Anwesenheit des letzteren wäre die Folge mangelhaften Auswaschens. Ausserdem dürfte eine Oxydbestimmung von Nutzen sein, weil aus dem Ergebniss einer solchen schon die Frage beantwortet werden kann, ob das Präparat rein ist oder nicht. Der Berechnung nach soll das Wismuthoxyjodid (BiOJ) 66,29 Proc. Oxyd enthalten, in der Praxis dürfte ein Plus oder Minus von 0,20 Proc. gestattet sein; enthält das Präparat wesentlich mehr Oxyd als die berechnete Menge, so ist es mit Nitrat (oder Hydrochlorat) verunreinigt. Da das Bismuthoxyjodid beim Glühen im Porzellantiegel selbst bei bisweiliger Benetzung mit Salpetersäure einen geringen Jodrest hartnäckig festhält, so ist zum Zwecke der Oxydbestimmung ein anderer Weg zu beschreiten. Ca. 0,5 g Wismuthoxyjodid wird im Porzellantiegel über der Spirituslampe oder der Gasflamme erhitzt, bis keine Joddämpfe mehr auftreten, dann mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen, die mit Ammon fast neutralisirte Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, der Niederschlag abfiltrirt und mit H^2S haltigem Wasser nachgewaschen, darauf sammt dem Filter mit reiner concentrirter Salpetersäure erwärmt, bis der ausgeschiedene Schwefel eine rein gelbe Farbe zeigt, die Lösung filtrirt und das Filter mit salpetersäurehaltigem Wasser nachgewaschen. Die so erhaltene Wismuthnitratlösung, welche übrigens nicht zu verdünnt sein darf (ungefähr 1 = 150), wird nunmehr mit Ammoniumcarbonatlösung bis zum schwachen Vorwalten versetzt, nahe zum Sieden erhitzt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und lege artis geglüht. Die Berechnung ist einfach und ergiebt sich von selbst.

Nachweis des Kaliums. 0,5 g Wismuthoxyjodid wird mit 5g Wasser geschüttelt, filtrirt und das Filtrat mit Platinchlorid oder Weinsäure geprüft.

Nachweis von Nitrat. Grössere Mengen lassen sich gut und sicher nachweisen, indem man ca. 0,20 g Oxyjodid mit 2 g verdünnter Schwefelsäure (1 + 4) schüttelt, filtrirt, das Filtrat mit dem doppelten Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt und einen Tropfen Indigocarminlösung zufügt. Nitrat entfärbt denselben sofort. Spurenweise Mengen von Salpetersäure lassen sich auf diese Weise nicht nachweisen. Man erreicht diesen Zweck aber vollkommen mit Hülfe des Mikroskopes, welches selbst minimale Nitratspuren deutlich erkennen lässt. Dieselben heben sich, wie nebenstehende Zeichnung veranschaulicht, in ihrer rhombischen Prismenform scharf von den winzigen Krystallwürfeln des Oxyjodids ab.

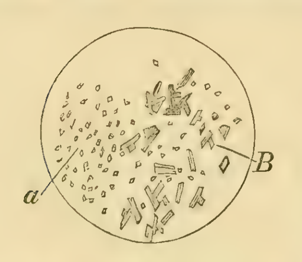


Fig. 2. a) Wismuthoxyjodid, B) Wismuthsubnitrat (500fach vergr.).

Nachweis von Chlor. 0,5 g Wismuthoxyjodid wird mit 10 cc verdünnter Salpetersäure (1 + 1) zersetzt, die Mischung filtrirt, das Filtrat zuerst mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt, darauf mit ca. 10 cc Salmiakgeist stark übersättigt, tüchtig geschüttelt und endlich filtrirt. Das mit HNO^3 wieder sauer gemachte Filtrat ist chlorfrei, wenn binnen 2 Minuten nur ein schwacher weisslicher Schimmer in der Flüssigkeit entsteht; ist dagegen Chlor gegenwärtig, so entsteht — je nach dem Grade der Verunreinigung — sofort eine milchige Trübung oder ein flockiger weisser Niederschlag. Natürlich kann man auch den umständlicheren Weg des successiven Ausfällens von Jod und Chlor einschlagen.

Bei der Prüfung des im Handel bezogenen Wismuthoxyjodids ist nach stattgefundener Oxydbestimmung und mikroskopischer Prüfung natürlich noch auf alle diejenigen Verunreinigungen Rücksicht zu nehmen, welche gelegentlich in den officinellen Wismuthpräparaten auftreten, wie Bleiverbindungen, Kalkerde und Magnesia, Arsen etc. Eine spätere Arbeit wird sich mit diesem Gegenstande näher beschäftigen.

Preisarbeiten der Hagen-Bucholz'schen Stiftung für das Jahr 1885/86.

Die gestellte Preisfrage hatte folgende Aufgabe zu erledigen:

„Vergleichende Bestimmung des Theïns in mindestens fünf verschiedenen Theesorten des Handels."

Die zahlreichen Arbeiten bekundeten einen regen Fleiss und es konnte deshalb zu den ersten oder höheren Preisen gegriffen werden, um die Anerkennung für die geleistete Arbeit auszusprechen. Für den Auszug sind drei der besten Arbeiten ausgewählt worden, aber auch hier muss derselbe kurz gefasst werden, als die Wiedergabe der Tabellen und Zusammenstellung der Methoden wohl zur Vollständigkeit der Arbeit gehört, eine Wiedergabe aber in dem Drucke ungeeignet sein würde.

Die Arbeit mit dem Motto: „Was man nicht weiss, das eben braucht man", ergab als Verfasser Herrn Pharmaceut Waage bei Herrn Apotheker Parreidt, Berlin. Dieselbe ist nicht nur sehr eingehend auf die verschiedenen, hier einschlagenden Fragen, sondern auch mit grösster Sorgsamkeit geschrieben und mit einer umfangreichen Sammlung mikroskopischer, wie chemischer und pharmakologischer Präparate versehen worden, eine Sammlung, welche den Gegenstand an und für sich schon erschöpfend vor Augen stellte.

Die Sammlung enthält über drei verschiedene Theesorten in Proben, zur Beurtheilung hinreichend, eine grosse Zahl Theïnpräparate, rein oder in dem Zustande der ersten Gewinnung, Theïnrückstände, sowie eine Menge (51) mikroskopischer Präparate, Abschnitte der Theeblätter und mikroskopische chemische Ausscheidungen.

Diese mühevolle Zusammenstellung geht allerdings weit über den Rahmen der Preisaufgabe hinaus und enthält eine grosse Reihe fremder Erzeugnisse, giebt aber den Beweis der grossen Sorgfalt, mit welcher eine möglichste Vollständigkeit erstrebt wurde.

Hierauf beginnt die eigentliche Preisarbeit mit einer wiederum sehr sorgfältigen Vorführung der Methoden der Bestimmung des Theïns mit Kritik und, wo nöthig, Belegen durch Versuche. Nicht weniger als 37 Methoden werden besprochen und endlich diejenigen von Mulder, Fricke, Stahlschmidt und dem Vereine bayerischer Chemiker für angewandte Chemie als die vorzüglicheren erwiesen, wonach 20 Theesorten, in demnach 80 Untersuchungen bestimmt wurden. Vorher ist zur Feststellung der Brauchbarkeit dieser Me-

thoden namentlich ein künstliches Gemisch von Wallnussblättern mit Theïn bereitet und bestimmt worden, wobei sich besonders die Methode von Mulder bewährte, welcher endlich mit einigen Aenderungen überhaupt der Vorzug gegeben wird wegen Einfachheit, Uebereinstimmung der Ergebnisse und Reinheit des abgeschiedenen Theïns.

Diese ursprünglich von Mulder gegebene und etwas veränderte Methode ist folgende:

10 g Theeblätter werden durch viermaliges, im Ganzen 3 Stunden währendes Auskochen mit Wasser erschöpft. Der filtrirte wässerige Auszug betrug etwa 2 Liter und wurde auf dem Wasserbade bis zur Syrupdicke verdunstet, der Rückstand dann mit 2 g Magnesiumoxyd und 5 g reinem Sande vermischt und dann völlig ausgetrocknet, dann zerrieben und in eine Hülse geschüttet, welche aus einer inneren und einer äusseren Lage von reinem, schwedischen Filtrirpapier bestand, während sich in der Mitte eine Lage reinen Asbestpapiers befand. Am Boden der Hülse war ein dichter Asbestpfropfen eingefügt, ebenso wurde dieselbe nach lockerem Einschütten des Caffeïnmagnesiasandes mit einer Asbestschicht lose bedeckt. Die Extraction mit völlig wasserfreiem Chloroform wurde die Nacht über im Gange gehalten und nach Beendigung das Chloroform im Wasserbade langsam verdunstet, bis noch etwa 10 ccm Flüssigkeit vorhanden waren, dann erkalten gelassen, wobei sich das Caffeïn in einer ringförmigen Kruste absetzte. Bei sehr mässiger Wärme eingetrocknet, weil sonst das Caffeïn sich ganz plötzlich unter heftigem Spritzen aufbläht und eine anscheinend lockere, aber thatsächlich sehr feste Kruste bildet, zuletzt auf 100° erwärmt, hinterbleibt das rohe Caffeïn, welches noch sehr wenig Farbstoff, etwas Fett und Harz enthält. Dasselbe wurde in Wasser gelöst, mit heissem Wasser nachgewaschen und das Filtrat zur Trockne verdunstet, der Rückstand schliesslich bei 100° C. 2 Stunden getrocknet und dann gewogen.

Bei künstlichem Gemische ergaben hierbei 0,2460 g Caffeïn, 0,2568 Rohcaffeïn und 0,2434 g gereinigtes.

Herr Waage bemerkt schon früher zu der Methode, dass die zur Mischung verwandte Magnesia chemisch rein sein müsse, ebenso der Sand mit Salzsäure gereinigt. Die Mischung selbst muss nach dem Trockenwerden möglichst fein zerrieben und möglichst locker in die Extractionsdüte eingebracht werden.

Das Chloroform muss rein und frei von Wasser sein, letzteres bewirkt sonst sehr leicht Lösungen von mehr Farbstoff u. s. w.

Das Kölbchen im Soxhlet'schen Apparate, welches die Chloroformlösung aufnimmt, muss in das Wasser des Wasserbades zur Hälfte tauchen und die Wärme so geregelt werden, dass das Sieden nur langsam stattfindet; es genügen dann 4 Stunden völlig, um 10 g Thee, d. h. die Sandmagnesiamischung völlig von Caffeïn zu befreien.

Die Untersuchung von 20 verschiedenen Theesorten ergab bei Matéthee 0,590 Proc. Caffeïn, bei den anderen zwischen 1,027 bis 2,965 Proc. Die Schlussfolgerungen des Verfassers sind jedoch folgende:

„Der Theïngehalt der Theesorten steigt nicht gleichmässig mit der Güte derselben und dem Preise, ist also bei einer chemischen Untersuchung nicht als maassgebend zu bezeichnen, indessen zeichnen sich doch die besten Thee's im allgemeinen durch einen hohen, 2 Proc. übersteigenden Theïngehalt aus, welcher auch bei den geringeren Sorten für gewöhnlich nicht unter 1 Proc. sinkt. Der durchschnittliche Alkaloïdgehalt guter Theee beträgt 1,6 bis 2,6 Proc., Angaben über 3 Proc. sind immer mit Vorsicht aufzunehmen. Das für die Theïnbestimmung empfehlenswerthe beste Verfahren ist das von Mulder."

„Von viel grösserem Werthe, als die Bestimmung des Alkaloïdgehaltes ist diejenige der Extractmenge, da im Durchschnitt der Thee um so besser ist, je mehr Extract er ausgiebt, was sich daraus erklären lässt, dass die jungen Blätter und Knospen, woraus die feinen Theesorten bestehen, ihren Extractgehalt leichter abgeben, als die älteren, schon etwas lederigen Blätter geringerer Sorten. Es dürfte deshalb vielleicht anzuempfehlen sein, bei der chemischen Untersuchung von Theesorten den Bestimmungen, welche 1883 von der Vereinigung bayerischer Chemiker festgesetzt worden sind, die Extractbestimmung hinzuzufügen, sodass eine vollständige Theeuntersuchung folgendermaassen zu führen wäre:

1) Botanisch-mikroskopische Untersuchung.

2) Asche 3—7 Proc., darunter 2,5—4,0 Proc. in Wasser löslich und nicht mehr als 1 Proc. in Säuren unlöslich.

3) Extract, mindestens 30 Proc. des ungetrockneten Thee's.

4) Theïn, nicht unter 0,5 Proc. (Mittel 1,2 Proc.)."

Die bei den untersuchten 20 Sorten Thee erhaltenen wasserlöslichen Extractmengen des ungetrockneten Thee's schwanken zwi-

schen 32,4 — 44,7 Proc. Verf. bringt sodann noch eine sehr vollständige Zusammenstellung der vorhandenen Arbeiten über Bestandtheile der Theesorten, meist in übersichtlichen Tabellen geordnet.

Eine zweite Arbeit mit dem Motto: *Ἔργον οὐδὲν ὄνειδος, Ἀεργίη δὲ τ᾽ ὄνειδος*, ergab als Verfasser Herrn Pharmaceut Max Hoffmann in Freiburg i/Breisgau.

Die Arbeit ist zwar nicht so umfangreich, wie die ersterwähnte, geht aber nach allgemeinen Bemerkungen über Theeverbrauch, Preise des Thee's in Japan und sonstigen interessanten Handelsnotizen gleichfalls zur Kritik der Methoden der Theïnbestimmung über und empfiehlt ebenso die Methode von Mulder, nur hält es Verf. für zweckmässig, das wässrige Extract mit Bleizucker zu versetzen und den Farbstoff dadurch möglichst zu beseitigen, das im Filtrat bleibende Blei dann noch durch Schwefelwasserstoff zu fällen, wodurch dann das Theïn fast rein hinterbleibt, wenn dasselbe dem Gemisch mit Magnesia u. s. w. durch Chloroform entzogen wird. 10 g völlig (bei 100° C.) getrockneter Thee werden mit der 20fachen Menge Wassers eine Stunde lang im Dampfbade infundirt, heiss colirt und ausgepresst und der Rückstand noch 3 Mal auf gleiche Weise mit der 10fachen Menge Wassers ausgezogen. Die vereinigten Auszüge wurden mit 2 g Bleizucker versetzt, gelinde erwärmt, filtrirt und der Niederschlag mehrmals mit heissem Wasser nachgewaschen. In dem Filtrate wird sodann das noch vorhandene Blei durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und das dann wiederum gewonnene Filtrat bis auf wenig eingedunstet, sodann mit 2 g gebrannter Magnesia vermischt, völlig eingetrocknet und fein pulverisirt, hierauf mit Chloroform im Extractionsapparat nach Fresenius ausgezogen.

Verfasser erhielt nach der so abgeänderten Methode von Mulder in drei Versuchen 0,140 — 0,146 — 0,142 g Theïn, demnach gut übereinstimmende Zahlen.

14 verschiedene Theesorten ergaben 0,44 (chinesischer Haysan) bis 2,20 Proc. Theïn, die Mehrzahl stets über 1 Proc.

Sehr viel Sorgfalt ist endlich der botanischen Beschreibung gewidmet und namentlich durch musterhafte Zeichnungen der Blätter erweitert.

Eine dritte Bearbeitung mit dem Motto: „Where is a will, there is a way“ ergab als Verfasser Herrn Pharmaceut Robert Tittelbach z. Z. in Bern.

Obgleich die Arbeit weniger umfassend ist, als die beiden vorhergehenden, so hält sich dieselbe doch streng an die Aufgabe und kritisirt und prüft zunächst 11 verschiedene Methoden der Theïnbestimmung, giebt aber endlich auch derjenigen von Mulder den Vorzug, welche er folgendermaassen ausführt:

8,985 g völlig trockner Thee, zu feinem Pulver zerrieben, wurden mit 100 g Wasser $^1/_2$ Stunde gekocht, dann filtrirt und so lange mit kochendem destillirtem Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat fast farblos ablief. Die vereinigten Auszüge wurden sodann mit 2 g Magnes. usta und 5 g Glaspulver zur Trockne gebracht, fein zerrieben und nun mit einem Gemisch von 1 Th. Chloroform und 3 Th. Aether extrahirt. Durch dieses Gemisch soll die Extraction sehr rasch bewirkt und das Theïn so rein erhalten werden, dass eine nochmalige Behandlung mit Wasser unnöthig wird.

Nach dieser so geänderten Methode wurden 41 Theesorten, von Gehe & Comp. freundlichst geliefert, untersucht und zwar:

1) Chinesischer Thee.

a. Schwarze Sorten.

Shangai- und Hankow-Abladungen, nördliche Districte.

5 Sorten: Congo Shantam, Moring, Oopach, Kintuck und Ningchow 1,45—2,25 Proc. Theïn, 8,49—11,43 Proc. Wassergehalt.

Foochow-Abladungen, südliche Districte.

10 Sorten: Congo Kaisow, Pakling, Chingno, Pecco (Pecco = Chongo), Souchong, Pecco (Flowery), Pecco Mandarinen (gelber), Oolong, Pouchong, Orange Pecco, 1,36—2,14 Proc. Theïn und 8,45 bis 11,0 Proc. Wassergehalt.

Amoy-Abladungen.

2 Sorten: Congo und Souchon 1,78 und 1,65 Proc. Theïn und 9,45 und 8,70 Proc. Wasser.

Canton-Abladungen.

4 Sorten: Taysam (new makes)-Congo, Orange Pecco, Caper (sented u. plain) 1,65—2,00 Proc. Theïn und 9,0—10,15 Proc. Wasser.

b. Grüne Sorten.

Shanghai-Abladungen.

7 Sorten: Tonkay, Haysan, Young Haysan, Imperial (moyane), desgl. (pingsney), Gunpowder (moyane), desgl. (pingsney) 1,61 bis 1,85 Proc. Theïn und 6,99—8,82 Proc. Wasser.

2) Britisch-Indien's Thee.

Calcutta-Abladungen.

7 Sorten: Assam Flowery Pecco, Assam Souchong, Dayeeling Pecco, Dayeeling Souchong, Kangra Valley Pecco und Souchong, Debra Doon Souchung 1,63—2,45 Proc. Theïn und 8,45—11,72 Proc. Wasser.

3) Ceylon-Thee.

2 Sorten: Pecco und Souchong mit 1,85—2,25 Proc. Theïn und 9,49—10,07 Proc. Wasser.

4) Holländischer Java-Thee.

3 Sorten: Congo District Tjikadjang, Souchong District Tjisalake und Pecco District Tjikembang 1,81—2,14 Proc. Theïn und 7,89 bis 10,0 Proc. Wasser.

5) Japan-Thee.

Jokohama-Abladungen.

Ungefärbter Thee (uncolured) 1,97 Proc. Theïn und 10,36 Proc. Wasser.

Als Mittel dieser 41 Bestimmungen ergiebt sich Theïn 1,82 Proc., Wasser = 9,33 Proc.

Dragendorff erhielt bei 23 Bestimmungen das Mittel von 1,35 Proc. Theïn und 10,05 Proc. Wasser; Koenig aus 16 Bestimmungen 1,35 Proc. Theïn und 11,49 Proc. Wasser.

Diese Uebersicht giebt den erfreulichen Beweis der erwünschten Thätigkeit der Herren Bewerber, die genannten drei erhielten folgende Preise:

Herr Theodor Waage aus Stettin die vergoldete silberne Medaille, Herr Max Hoffmann aus Jötzdorf die silberne Medaille und Herr Robert Tittelbach aus Leipzig die bronzene Medaille, ausserdem erhielten den letzteren Preis gleichfalls die Herren W. Roscher aus Stollberg und W. Kwasnik aus Gleiwitz, deren Arbeiten jedoch nichts besonders Bemerkenswerthes bieten, so sehr auch der Fleiss anerkannt werden musste.

Auflöslichkeit des Magnesiums in kohlensäurehaltigem Wasser.

Leitet man durch destillirtes Wasser, in welchem sich Magnesiumdraht befindet, längere Zeit in raschem Strome gereinigtes Koh-

lensäuregas, so beobachtet man fortwährend eine Entwickelung von Wasserstoff, wobei das Magnesium sich successive zu Magnesiumbicarbonat auflöst. Zur Ausscheidung des Monocarbonats kommt es nicht, weil stets ein Ueberschuss von Kohlendioxyd vorhanden ist. Diese Thatsache spricht ebenfalls für die Annahme, dass es ein Kohlensäurehydrat geben könne.[1]

Erlangen, Mai 1887. Dr. Kappel.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Tetraamidobenzol stellten R. Nietzki und E. Hagenbach dar, während es bis jetzt nicht gelungen war, mehr als drei Amidogruppen in das Benzol einzuführen. Sie gelangten dazu durch Reduction des Dinitrometaphenylendiamins durch eine saure Zinnchloridlösung, in welcher sich überschüssiges metallisches Zinn befand. Durch Hineinleiten von Salzsäuregas, Auflösen und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen kleinen Prismen wurde das Salz $C^6H^2(NH^2HCl)^4$ erhalten. Dasselbe ist sehr schwer löslich; versetzt man seine Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich das dreisäurige Sulfat $(C^6H^2(NH^2)^4)^2 . (H^2SO^4)^3$ in ziemlich grossen Blättern ab.

Beim Umkrystallisiren des letzteren aus heissem Wasser erhält man in Nadeln das zweisäurige Sulfat $C^6H^2(NH^2)^4 . H^2SO^4$.

Es gelang nicht, aus diesen Salzen die freie Base abzuscheiden, da sich dieselbe an der Luft äusserst leicht oxydirt. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 328.*)

Ueber das Carvol berichten H. Goldschmidt und E. Kisser. Sie stellten eine neue Base des Carvylamin $C^{10}H^{15} . NH^2$ dar, indem sie Carvoxim $C^{10}H^{14}NOH$ mit Natriumamalgam und Eisessig reducirten:

$$C^{10}H^{14}NOH + 4H = H^2O + C^{10}H^{15} . NH^2.$$

Das Carvylamin ist eine wasserhelle Flüssigkeit von stark aromatischem Geruch. Das salzsaure Salz ist ein weisses krystallinisches, leicht in Wasser lösliches Pulver, welches aus Alkohol in feinen seideglänzenden Nädelchen krystallisirt.

Hydrochlorcarvol $C^{10}H^{15}ClO$ erhielten die Verfasser, indem sie in reines Carvol eine Stunde lang trockenes HClgas einleiteten, das erhaltene Oel in Wasser gossen, mit Aether aufnahmen und die ätherische Lösung so lange mit Wasser durchschüttelten, bis sie keine Salzsäure mehr abgab. Beim Trocknen im Vacuum hinterblieb $C^{10}H^{15}ClO$ als schwach bräunlich gefärbtes Oel. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 486.*)

Zur Kenntniss einiger Metalle bringt V. Meyer verschiedene Beobachtungen, die in letzterer Zeit in seinem Laboratorium gemacht sind.

Der Schmelzpunkt des Magnesiums wird in den Lehrbüchern zu ca. 500° angegeben, derselbe liegt jedoch nahe bei 800°.

Reinigung von Quecksilber. Gewöhnlich wird angenommen, dass Quecksilber durch blosse Destillation sich nicht völlig reinigen lasse. Verf. versetzte Quecksilber mit verschiedenen Metallen, destillirte anfangs aus Porzellan-, dann aus Glasretorten und fand, dass nach 12 Destillationen das Quecksilber absolut rein war.

---

1) Die Lösung des Magnesiums geht ziemlich rasch von statten. *R.*

Flüchtigkeit des Germaniums. Der Entdecker dieses Elements, Cl. Winkler, giebt an, dass dasselbe nicht weit über seinem Schmelzpunkte (ca. 900°) flüchtig zu sein scheine. Meyer konnte jedoch selbst bei 1350° weder in einer Wasserstoff- noch in einer Stickstoffatmosphäre irgend eine nennenswerthe Verflüchtigung erzielen.

Antimon verdampft oberhalb 1300° recht reichlich, jedoch nicht rasch genug, um eine Dampfdichtebestimmung zu ermöglichen. Verf. construirt einen Ofen, welcher die Bestimmung der Dampfdichte bei 1600° gestatten soll. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 497.*)

Furfurol. Völkel hat zuerst nachgewiesen, dass bei der Destillation von Zucker und von Holz Furfurol entsteht und bei der Holzessigdestillation in die Essigsäure übergeht. Auch beim Kochen concentrirter Zuckerlösungen kann Furfurol entstehen und dann in Bier, Wein und Essig übergehen. Hugo Schiff fand nun, dass das Furfurol ein sehr häufig auftretendes Erzeugniss unserer Küchenprocesse ist. Es entsteht regelmässig bei der Anfertigung von Karamellen aus geschmolzenem Zucker, bei Bereitung von Backwerk, beim Rösten des Kaffees und des Kakaos, beim Kochen mancher Gemüse z. B. des Blumenkohls u. s. w. Seine Nachweisung ist ganz ungemein scharf, da es beim Einwirken auf Xylidin (auch auf Anilin) intensiv roth gefärbte Reactionsproducte liefert. Man bedient sich einer mit etwas Alkohol versetzten Mischung gleicher Theile Xylidin und Eisessig. Ein mit diesem Reagens benetztes Papier wird durch Furfuroldämpfe intensiv roth gefärbt. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 540.*)

Ein neues Hydrat des Aetznatrons beobachtete Ch. Göttig bei vorichtigem Erhitzen einer conc. Lösung von NaOH in hochprocentigem Alkohol auf ca. 100°. Dasselbe bildete unter theilweiser Verdunstung des Alkohols reichliche Aggregate von dichteren Krystallen der Formel $NaOH + 2H^2O$; dieselben wurden zwischen Fliesspapier getrocknet. Dies Hydrat zeigt dem Wasser gegenüber ein eigenthümliches Verhalten. Wirft man nämlich kleine Mengen davon auf Wasser, so bewegen sich dieselben ähnlich dem Natrium sehr lebhaft auf der Oberfläche des Wassers und werden dabei gelöst. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 543.*)

Eine neue Methode zur Titerstellung von Jodlösungen empfiehlt W. Kalmann. Dieselbe beruht auf folgendem Processe: $Na^2SO^3 + 2J + H^2O = Na^2SO^4 + 2HJ$. Von der zu titrirenden Jodlösung wird ein gemessenes Volumen in ein Becherglas gebracht und nun von einer Natriumsulfitlösung, deren Gehalt gleichgiltig ist, so lange aus einer Bürette zufliessen gelassen, bis Entfärbung eintritt. Man versetzt dann mit etwas Methylorange und titrirt mit einer nicht über $^1/_{10}$ normalen Lauge bis zur Gelbfärbung. Durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter Lauge mit dem auf Jod bezogenen Titer derselben erfährt man die in der Lösung enthalten gewesene Jodmenge.

Ein Gehalt des Natriumsulfits an Sulfat ist belanglos, es muss nur frei von Bisulfit und Carbonat sein. Es lässt sich diese Methode auch verwerthen zur maassanalytischen Bestimmung von schwefligsaurem neben unterschwefligsaurem Salze. Das Verhalten dieser Salze gegen Jod ist bekanntlich:

$$Na^2SO^3 + 2J + H^2O = Na^2SO^4 + 2HJ;$$
$$2Na^2S^2O^3 + 2J = Na^2S^4O^6 + 2NaJ.$$

Es wird also in dem einen Falle HJ frei, im anderen nicht. Die Bestimmung wird folgendermaassen ausgeführt: In ein gemessenes Volumen einer titrirten Jodlösung wird aus einer Bürette von der zu untersuchenden Salzlösung so lange zufliessen gelassen, bis eben Entfärbung eintritt. Dann wird mit einigen Tropfen Methylorange versetzt und mit nicht über $^1/_{10}$ normaler Lauge die Jodwasserstoffsäure bis zur deutlichen Gelbfärbung (der Umschlag ist von röthlich gelb in reines gelb) titrirt.

Die der Lauge äquivalente Jodmenge entspricht dem Sulfit, und indem man sie von der Gesammtjodmenge abzieht, erhielt man jene Jodmenge, welche dem unterschwefligsaurem Salze entspricht. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 568.*)

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Aceton studirte T. Sandmeyer. Leitet man in gekühltes Aceton Salpetrigsäureanhydrid, so färbt sich dasselbe blau, was also bloss eine Lösung des Anhydrids anzeigt; wird jedoch nicht gekühlt, so verschwindet nach einiger Zeit die Blaufärbung, das Aceton erwärmt sich und auf Zusatz von Wasser fällt ein Oel aus. Das Oel ist gelb, in Wasser untersinkend, im Ueberschuss desselben ziemlich leicht löslich und ungemein leicht zersetzlich, so dass es noch nicht gelang, übereinstimmende analytische Resultate zu erhalten. Es ist wahrscheinlich Isonitrosodiacetonnitrat. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 639.*)

Phenylpiperidin. Erhitzt man nach Eugen Sellmann Brom- oder Jodbenzol mehrere Stunden im Rohr auf 250—270°, so setzt sich ein nicht unbeträchtlicher Theil nach der Gleichung:

$$C^6H^5Br + 2C^5H^{10}NH = C^5H^{10}NC^6H^5 + C^5H^{10}NH \cdot HBr$$

zu Phenylpiperidin und bromwasserstoffsaurem Piperidin um, welches letztere (resp. das Jodhydrat) sich beim langsamen Erkalten in grossen Blättern abscheidet. Das Filtrat unterwirft man der Destillation, wobei zuerst Piperidin, dann unangegriffenes Brombenzol übergehen; der Rückstand wird in verdünnter Salzsäure gelöst und etwa noch vorhandenes Brombenzol mit Wasserdampf abdestillirt. Macht man nun den Rückstand alkalisch, so scheidet sich ein gelbes bis braunes Oel ab, welches bei der Destillation im Dampfstrome in der Vorlage sich völlig farblos ansammelt. Das so erhaltene Phenylpiperidin $C^5H^{10}NC^6H^5$ ist nur wenig schwerer als Wasser, besitzt einen schwach fäcalen Geruch und reagirt stark alkalisch. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 680.*)

Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Oxyde berichtet Lothar Meyer. Die Methode der Darstellung der Chloride durch Kohle und Chlor in der Glühhitze lässt wenig zu wünschen übrig, sobald das darzustellende Chlorid hinreichend flüchtig ist. Ist dies nicht der Fall, so ist es oft nicht leicht, das Chlorid von der überschüssig zugesetzten Kohle oder von dem unzersetzt gebliebenen Oxyde — wenn ein Kohlenüberschuss vermieden war — zu trennen. Es zeigte sich Chlorkohlenstoff CCl^4 sehr geeignet.

Das Oxyd wird in ein Glas- oder Porzellanrohr gebracht, welches entsprechend erhitzt wird; dann wird zunächst durch einen indifferenten Gasstrom die Luft ausgetrieben und sodann der Chlorkohlenstoff übergeleitet. Thonerde wurde auf diese Weise exact in Chloraluminium übergeführt, ebenso wurden die Chloride von Magnesium, Beryllium und Cer erhalten, wohingegen die Anhydride der Borsäure, Kieselsäure und Titansäure, sowie auch die Zirkonerde unverändert blieben. Weitere Versuche sollen entscheiden, ob diese überhaupt nicht von Chlorkohlenstoff umgewandelt werden, oder ob nur die im Glaser'schen Ofen zu erzielende Temperatur nicht hoch genug war. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 681.*)

Ueber aromatische Bleiverbindungen. — Von metallorganischen Verbindungen der aromatischen Reihe waren bis jetzt nur Quecksilber-, Zinn-, Silicium- und Wismuthverbindungen dargestellt worden. A. Polis hat nunmehr auch derartige Bleiverbindungen dargestellt.

Bleitetraphenyl $Pb(C^6H^5)^4$. Zur Darstellung desselben wurde fein gepulverte Bleinatriumlegirung mit Brombenzol und Essigester 60 Stunden lang im Oelbade am Rückflusskühler gekocht und die Flüssigkeit im Oelbade von überschüssigem Brombenzol und Benzol befreit. Der dickflüssige Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche in heissem Benzol gelöst wurde, bei dessen Abkühlen sich eine reichliche Menge von Bleitetraphenyl ausschied. Dasselbe bildet umkrystallisirt kleine farblose Nadeln, aus Chloroform krystallisirt grössere prismatische Krystalle, schmilzt

bei 224—225°, ist in Alkohol, Aether und Eisessig sehr schwer, leichter in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich.

Bleidiphenyljodid $Pb(C^6H^5)^2J^2$ lässt sich leicht darstellen durch Versetzen einer Lösung von Bleitetraphenyl in Chloroform mit Chloroform-Jodlösung, so lange sich letztere noch entfärbt. Beim Verdunsten scheidet sich das Jodid in goldgelben Blättchen.

Bleidiphenylnitrat $Pb(C^6H^5)^2(NO^3)^2 + 2H^2O$ erhält man durch allmähliches Eintragen von Bleitetraphenyl in kochende Salpetersäure. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Nitrat in kleinen glänzenden Blättchen.

Bleitetratolyl $Pb(C^7H^7)^4$ wurde der Phenylverbindung analog dargestellt. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 716.*)

Chromheptasulfit Cr^2S^7, welches Phipson angeblich durch Fällen einer mit Ammoniak übersättigten Lösung von Kaliumbichromat durch Schwefelwasserstoff erhalten hatte, existirt nach G. Bender nicht. Derselbe hat den Versuch unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt; es resultiren Gemenge von verschiedenen Sulfochromaten mit Chromhydroxyd. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 726.*)

Ein **Zinkchloridammoniak** von der Zusammensetzung $ZnCl^2(NH^3)^2$ bemerkte H. Thoms vor Kurzem in einem Lechlanché-Element, welches bekanntlich aus den Factoren Kohle und Zink besteht, die nebst Braunsteinstückchen in eine concentrirte Salmiaklösung eingebettet sind. Die Bildung des Zinkchloridammoniaks in einem solchen Element erklärt sich sehr einfach; das Zink wird sich oxydiren, das gebildete Zinkoxyd wird von der Salmiaklösung aufgenommen, aus welcher dann beim langsamen Verdunsten obiges Salz auskrystallisirt.

Man erhält dasselbe auch durch Auflösen von frisch gefälltem Zinkhydroxyd in conc. Salmiaklösung und Abdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 743.*)

Zinnchlorwasserstoffsäure erhält man nach K. Seubert leicht, wenn man zu einer gewogenen Menge von Zinnchlorid die nach dem Verhältnisse $SnCl^4 : 6H^2O$ berechnete Menge Wasser in Form von starker reiner Salzsäure und dann in den Kolben, welcher mit Zu- und Ableitungsrohr versehen ist, so lange einen Strom trockner, gasförmiger Salzsäure leitet, als noch von dieser absorbirt wird. Man kühlt dann den Kolben ab, worauf bald der ganze Inhalt zu einer blättrigen, farblosen Krystallmasse erstarrt. Die Zinnchlorwasserstoffsäure hat die Zusammensetzung $H^2SnCl^6 + 6H^2O$. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 793.*)

Zinnbromwasserstoffsäure erhielt derselbe Forscher auf analoge Weise. Dieselbe entspricht in ihrer Zusammensetzung der von Topsöe dargestellten Platinbromwasserstoffsäure $H^2PtBr^6 + 9H^2O$, sie ist also $H^2SnBr^6 + 9H^2O$ und bildet eine lebhaft bernsteingelbe, meist in Nadeln krystallisirende Masse. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 794.*)

Ueber das Gold setzte G. Krüss seine Untersuchungen, über die schon früher an dieser Stelle berichtet worden ist, weiter fort. Da die Angaben über das Atomgewicht des Goldes je nach den verschiedenen Autoren differiren, wurde auch die Atomgewichtsbestimmung des Goldes in den Kreis der Untersuchungen gezogen und zu diesem Zwecke zunächst absolut reines Gold auf vier verschiedenen Wegen dargestellt und zwar mit der Sorgfalt, dass alle hierbei gebrauchten Präparate auf das Vorsichtigste selbst dargestellt wurden. Es zeigte sich nämlich, dass in allen käuflich bezogenen und als rein bezeichneten Substanzen Verunreinigungen der verschiedensten Art nachgewiesen wurden. Bei diesen Untersuchungen ergab sich zunächst, dass das Gold vom Platin nur durch Oxalsäure, vom Palladium nur durch schweflige

Säure, von Iridium, Rhodium und Ruthenium durch beide genannten Reductionsmittel und durch Ferrochlorid vollständig getrennt werden kann. Weitere Mittheilungen demnächst. (*Liebigs Ann. Chem. 238, 30.*)

Zur Kenntniss der Terpene und ätherischen Oele. — Zweifelsohne ist eine Gruppe der Terpene $C^{10}H^{16}$ das erste Polymerisationsproduct des Fettkohlenwasserstoffs C^5H^8, welches durch weitere Polymerisation auch in $C^{15}H^{24}$, $C^{20}H^{32}$ u. s. w. überzugehen vermag. Diese Sesquiterpene und Polyterpene müssen noch näher studirt werden. Ein reines Sesquiterpen stellte O. Wallach aus dem Cubebenöl dar. Dieses Sesquiterpen giebt bei der Sättigung mit Salzsäuregas die Verbindung $C^{15}H^{24} \cdot 2HCl$, welche bei 117 bis 118° schmilzt. Bei der Erwärmung dieser Verbindung mit Anilin bildete sich Anilinchlorhydrat und konnte das freie Sesquiterpen überdestillirt werden; es siedet bei 274—275°, ist in Alkohol und Eisessig schwer, in Aether leicht löslich. Wallach erhielt dasselbe Sesquiterpen auch aus Patschouly-, Galbanum-, Sadebaum- und Radiöl (Ol. Cadinum). Es hat eine besonders grosse Neigung, zu verharzen. Löst man das Sesquiterpen in Chloroform, setzt einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure hinzu und schüttelt um, so färbt sich das Chloroform zuerst intensiv grün, dann blau und beim Erwärmen roth. Noch schöner wird die prachtvoll indigblaue Färbung sichtbar, wenn man das Sesquiterpen in viel Eisessig löst und nach und nach wenig Schwefelsäure hinzusetzt. (*Liebigs Ann. Chem. 238, 78.*)

Zur Kenntniss der ätherischen Oele berichtet E. Weber. Das Rosmarinöl enthält ausser einem Terpen, gewöhnlichem Laurineencampher und Borneol auch noch Cineol $C^{10}H^{18}O$, welches dem Borneol isomer ist und den Hauptbestandtheil der zwischen 176 und 182° siedenden Fraction des Rosmarinöls ausmacht. (*Liebigs Ann. Chem. 238, 89.*)

Ueber die Alkaloide der Jaborandiblätter. — E. Harnack wies schon früher auf die Möglichkeit hin, dass das Pilocarpin $C^{11}H^{16}N^2O^2$, welches in seiner Wirkungsweise dem Nicotin $C^{10}H^{14}N^2$ nahe steht, dem letzteren auch chemisch nahe verwandt sein könnte, indem es nach seiner empirischen Formel als ein zweifach hydroxylirtes Methyl-Nicotin sich betrachten liesse. Eine Base, welche gewissermaassen zwischen beiden steht und die Zusammensetzung $C^{10}H^{14}N^2O^2$ hat, also die im Pilocarpin angenommene Methylgruppe nicht enthält, aber zwei Atome Sauerstoff mehr als das Nicotin besitzt, findet sich in der Droge neben dem Pilocarpin. Verf., welcher bei der Verarbeitung sehr grosse Mengen des Rohstoffes auffand und vom Pilocarpin trennte, schlägt für diese neue Base den Namen Pilocarpidin vor. Das Pilocarpidin ist eine farblose syrupöse, stark alkalisch reagirende Masse, welche Neigung zur Krystallisation zeigt, jedoch ungemein zerfliesslich ist und sich am Lichte allmählich gelb färbt. Pilocarpidin-Chlorid und -Sulfat sind ebenfalls sehr zerfliesslich, dagegen krystallisirt das Nitrat in farblosen, zolllangen, gestreiften Säulen, dem Kaliumnitrat sehr ähnlich. Ein sehr scharfer Unterschied vom Pilocarpin zeigt sich darin, dass die Salze des Pilocarpidins in wässeriger Lösung durch Goldchlorid nicht gefällt werden, die des Pilocarpidins dagegen leicht. Ueber die pharmacologischen Wirkungen des Pilocarpidins ist zu bemerken, dass es fast nach allen Richtungen wie das Pilocarpin wirkt, jedoch erheblich schwächer als dieses. (*Liebigs Ann. Chem. 238, 228.*)

Die Einwirkung von Brom auf Harnstoff studirte A. Smolka in der Absicht, um zu erfahren, ob durch directe Einwirkung von Brom auf Harnstoff nicht ein Bromsubstitutionsproduct desselben erhalten werden könnte. Der mehrfach abgeänderte Versuch gab jedoch stets ein negatives Resultat, so dass die von Kolbe bereits in seinem ausführlichen Handbuche der Chemie ausgesprochene Vermuthung, dass der Harnstoff mit Halogenen keine Substitutionsproducte zu bilden scheine, begründet zu sein scheint. (*Monatsh. f. Chem. 8, 64.*)

Den Siedepunkt des Ozons fand K. Olszowski mittelst des Schwefelkohlenstoff-Thermometers zu —109°, welche annähernd —106° des Wasserstoff-Thermometers entsprechen. Das reine Ozon verbleibt bei der Siedetemperatur des Sauerstoffs (—181,4°) als dunkelblaue Flüssigkeit. Die Versuche mit flüssigem Ozon erfordern grosse Vorsicht wegen der leichten Explodirbarkeit des Körpers; kommt nämlich das flüssige Ozon mit dem Aethylengase (flüssiges Aethylen wurde als Kältemittel benutzt) in Berührung, so explodirt es äusserst heftig. Ein kleines Tröpfchen flüssigen Ozons, in einem Glasröhrchen zugeschmolzen, verwandelt sich bei gewöhnlicher Temperatur in ein bläuliches Gas, welches durch Eintauchen des Röhrchens in flüssiges Aethylen wieder als dunkelblaue Flüssigkeit erhalten werden kann.

Verf. bestimmte auch den Erstarrungspunkt des Aethylens; bei der Siedetemperatur des verflüssigten Sauerstoffs (im verdunstenden Sauerstoffe), also bei —181,4° erstarrte das Aethylen zu einer weissen krystallinischen, etwas durchscheinenden Masse, welche bei —169° schmilzt. (*Monatsh. f. Chem. 8, 69.*)

Sojabohnen. — Th. Morawski und J. Stingl hatten bereits früher mitgetheilt, dass die Sojabohne, entgegen den Angaben anderer Autoren, ca. 12 Proc. Zucker enthält. Wie Verf. nunmehr constatirten, ist Rohrzucker in reichlicher Menge vorhanden, während ausserdem ein amorpher, nicht krystallisirender Zucker zugegen ist. Letzterer besitzt ein höheres Polarisationsvermögen, als der Rohrzucker, ist aber noch nicht bestimmt charakterisirt.

In einer Abhandlung berichten dieselben Verfasser über das Fett der Sojabohne. Dieselbe enthält durchschnittlich 18 Proc. fettes Oel von intensiv röthlichgelber Farbe, schwachem, wenig charakteristischem Geruch und 0,927 spec. Gewicht bei 15°. Lässt man das Oel in dünner Schicht in einer flachen Schale längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so beobachtet man die Bildung dünner Häutchen; es gehört zu den halbtrocknenden Oelen und steht etwa zwischen Kürbiskernöl und Sesamöl. (*Monatsh. f. Chem. 8, 82 und 85.*)

Das Verhalten der drei isomeren Nitrobenzaldehyde im Thierkörper studirten N. Sieber und A. Smirnow. Bezüglich des Benzaldehyds hatten bereis Wöhler und Frerichs nachgewiesen, dass es im Thierkörper zur Benzoësäure oxydirt und als Hippursäure ausgeschieden wird. Aus den Untersuchungen geht hervor, dass alle drei Nitrobenzaldehyde im Organismus zu den entsprechenden Nitrobenzoësäuren oxydirt werden, dass dagegen die Art, wie die entstandenen Säuren ausgeschieden werden, verschieden ist je nach der relativen Stellung der Seitenketten. Die Paranitrobenzoësäure wird als paranitrohippursaurer Harnstoff ausgeschieden, während die Metanitrobenzoësäure als Metanitrohippursäure und die Orthonitrobenzoësäure ohne jede Paarung den Thierkörper verlassen. (*Monatsh. f. Chem. 8, 88.*)

Aloïn. — Dieser krystallisirbare, in Wasser lösliche Bitterstoff der Aloë ist in die neueste englische Pharmacopöe aufgenommen worden und hat dadurch von neuem das Interesse der Pharmaceuten erregt. Prof. W. Stöder schied Aloïn aus der Curaçao-Aloë, einer früher viel eingeführten Sorte, ab. Das so erhaltene Aloïn ist geruchlos, von bitterem Geschmack, verbrennt, anfänglich schmelzend, unter Verbreitung eines Geruchs nach Caramel und ohne Asche zu hinterlassen. Es ist in Wasser ziemlich, in Weingeist leicht löslich, in Aether und weingeistfreiem Chloroform so gut wie unlöslich. Die wässerige Lösung ist hellgelb und reducirt bei geringer Erwärmung die Fehling'sche Lösung. Durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird dieses Aloïn mit rother Farbe gelöst; bringt man aber zur ersteren Lösung etwas rauchende Salpetersäure, so entsteht eine graublaue Farbe, die aber schnell wieder verschwindet. Diese letzte Reaction wird allein für das Nataloïn (aus der Natalaloë) angegeben. (*Nieuw Tijdschr. Pharm. 1887, 98.*) *C. J.*

Vom Auslande.

Gelsemiumalkaloide. — Einer Mittheilung F. A. Thompson's zufolge, welche derselbe der Pharm. Era Jan. pag. 3 zugehen lässt, enthält Gelsemium sempervirens, die bekannte Stammpflanze der Gelsemiumwurzel wirklich, wie schon Ringer's und Murrell's Arbeiten darzuthun suchten, zwei Alkaloïde, von denen das eine paralytisch, das andere tetanisirend wirken soll. Die Darstellung ist einfach. Man percolirt die fein gepulverte, mit frisch gelöschtem Kalk vermischte Wurzel vermittelst Alkohol, schüttelt das Percolat mit Chloroform und den Chlorformauszug vermittelst schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Zur Trennung der beiden Basen wird die schwefelsaure Lösung mit Salzsäure versetzt, worauf sich das unlösliche Hydrochlorat des Gelsemins abscheidet, während das andere, in seinem eigenen Gewicht Wassers lösliche amorphe Alkaloïd durch Abdampfen und spärliches Auswaschen nur unvollkommen rein gewonnen werden konnte. Das Gelsemin entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung nach Thompson's Analysen der Formel $C^{54}H^{69}N^{4}O^{12}$ — Gerrard gelangte bekanntlich zu einem wesentlich anderen Analysenergebniss (vergl. Pharm. Journ. (37) XIII. 641). (*Pharm. Journ. Transact. Jan. 1887.*)

Wistarin. — Aus der Rinde der Wistaria chinensis, einer in Nordamerika und anderswo als Zierpflanze cultivirten Leguminose, hat Ottow ausser einem toxisch wirkenden Harze ein krystallinisches Glycosid mit gleichfalls giftigen Eigenschaften isolirt, welchem er den Namen Wistarin beilegt. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, schwierig in Aether und kaltem Wasser, leichter in warmem Wasser, in Chloroform dagegen noch weniger als in Aether. Die in heissem Wasser bewirkte Lösung trübt sich beim Erkalten, schäumt beim Umschütteln und hat einen bitteren adstringirenden Geschmack. Die Lösung des Wistarins in Aetz- und kohlensauren Alkalilösungen ist von gelber Farbe, ebenso die Schwefelsäurelösung, doch geht letztere sehr bald in Kirschroth über. Eisenchlorid erzeugt mit Wistarin eine violette, in braungrün übergehende Färbung, Bleiacetat in der alkoholischen Lösung des Glycosides eine Trübung, basisches Bleiacetat einen weissen Niederschlag. Mit Kupfersulfat giebt das Wistarin einen grünen, mit Tannin keinen Niederschlag. Es schmilzt bei 204° C., enthält keinen Stickstoff und spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in einen harzähnlichen krystallinischen Körper, Glycose, und ein ätherisches Oel, welches letztere einen an Menyanthol erinnernden Geruch besitzt und mit Aetzkali eine weisse farbige, nach Cumarin duftende Verbindung eingeht. (*Pharmaceutical Journal and Transact. Oct. 1886.*) *G. Gr.*

C. Bücherschau.

Vorträge über die Entwickelungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren von Dr. A. Ladenburg, o. Professor der Chemie an d. Universität Kiel. Zweite verbesserte u. vermehrte Auflage. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn. 1887.

Verfasser veröffentlicht seine Vorträge, welche er in 15 Vorlesungen über die Entwickelungsgeschichte der Chemie gehalten hat. Er geht in denselben bis auf Lavoisier zurück, da durch diesen Forscher die Wissenschaft der Chemie eine neue Gestalt angenommen hat, und führt die Geschichte derselben durch bis auf die neueste Zeit. Das Werk soll dem Studirenden einen Ueberblick über diesen Theil der Geschichte der Chemie geben und gleichzeitig ein Leitfaden sein für den, welcher sich eingehender mit speciellen Forschungen mit diesem Gegenstande beschäftigen will, weshalb er auch ein ungemein reichhaltiges Quellenmaterial in den Fussnoten zu den einzelnen Vorlesungen aufführt.

Während Verfasser in der ersten Vorlesung die Phlogistontheorie eingehend charakterisirt und die chemischen Kenntnisse der Phlogistiker feststellt, schildert er in der zweiten die Umwälzung, welche die Ansichten über die Verbrennung durch Priestley's und Scheele's Untersuchungen erfahren und wie schliesslich Lavoisier im Jahre 1777 seine Verbrennungstheorie aufstellte und wie er schon vollständig sich in Uebereinstimmung fand mit den Grundsätzen der mechanischen Wärmetheorie, indem er erklärte: „Die Wärme ist das Resultat der unsichtbaren Bewegungen der Moleküle, die Summe der Producte aus den Massen in die Quadrate der Geschwindigkeiten“.

Es würde den einer Besprechung des Werkes im Archiv naturgemäss zugemessenen Raum weitaus überschreiten, wenn ich weiter ausführen wollte, wie Ladenburg in den folgenden Vorlesungen die vielen einander ablösenden, erweiternden oder auch widerstreitenden Theorieen, welche in der Chemie um die Herrschaft rangen, oft längere Zeit fast zur Alleinherrschaft gelangten oder auch nur einen kleinen Kreis von Anhängern zu gewinnen vermochten, in der geistreichsten und interessantesten Weise beleuchtet, wie er scharf und bestimmt den Antheil an der fortschreitenden Entwickelung hervortreten zu lassen versteht, welchen diese oder jene Ansicht oder Arbeit der chemischen Forscher als ihr Eigenthum beanspruchen darf.

Es sei deshalb nur im allgemeinen betont, dass die ganze Darstellung eine ungemein fesselnde und nicht minder klare und leicht verständliche ist, so dass nicht leicht jemand das ca. 350 Seiten starke Buch unbefriedigt bei Seite legen dürfte. Allen Lesern des Archivs, die Sinn und Interesse für die historische Entwickelung der Chemie haben, dürfen Ladenburgs Vorträge daher aufs wärmste empfohlen werden.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie von Dr. A. Bernthsen, Professor an der Universität Heidelberg. Verlag von Vieweg & Sohn. Braunschweig 1887.

Es ist kein Zufall, dass gerade auf dem Gebiete der organischen Chemie sich Handbücher, Lehrbücher und Repetitorien rascher folgen, als dies wohl bei anderen verwandten Disciplinen der Fall zu sein pflegt. Drängen sich doch gerade hier die theoretischen und praktischen Bereicherungen, Gewinnung neuer Gesichtspunkte auf der einen, gelungene Synthesen auf der anderen Seite, je länger um so mehr. Rasches Veralten der Lehrbücher ist die nothwendige Folge dieser Sachlage und so kann es nicht befremden, wenn der akademische Lehrer oft genug der Frage nach einem geeigneten Lehrbuch zur Benutzung neben den Vorlesungen gegenüber in eine gewisse Verlegenheit geräth. Diesem Wunsche nun, den Zuhörern ein ganz entsprechendes und kurzes Buch zum Privatstudium in die Hand geben zu können, verdankt auch das vorliegende Werk eines seit Jahren mit ausgezeichnetem Erfolg auf dem Katheder und im Laboratorium thätigen Docenten der organischen Chemie seine Entstehung.

Die berechtigte Erwartung, dass das hervorragende Lehrtalent des Verfassers auch in dem Erzeugnisse seiner Feder zur Geltung kommen werde, hat sich vollauf bestätigt. Auf kaum 30 Druckbogen führt derselbe das ganze Gebäude der organischen Chemie an uns vorüber, mit fester Meisterhand die richtunggebenden Striche zeichnend, Stein zum Steine fügend, durchweg inductiv vorgehend. So kommt es, dass der Leser nie von dem Gefühl der Mühe, sich in einen fremdartigen Ideenkreis hineinfinden zu müssen, beschlichen wird, sondern sich der beweiskräftigen Logik der ihm vorgeführten Thatsachen gerne überlässt. Der Vorzug dieser inductiven Behandlungsweise springt ganz besonders bei der Wiedergabe der Constitutionsformeln in die Augen, wo niemals unterlassen ist, der Gründe und Reactionen zu gedenken, welche zu deren Aufstellung führten.

Zu der auf solchem Wege gewonnenen Sicherstellung des Verständnisses der theoretischen Beziehungen gesellt sich eine prägnante Schilderung der Gruppencharaktere und eine glückliche Auswahl des descriptiven Materiales, bei welch letzterem auf die besonderen Bedürfnisse der studirenden Mediciner und Pharmaceuten mit Geschick besondere Rücksicht genommen ist. Jene Zusammenstellungen der allgemeinen Eigenschaften und Bildungsweisen ganzer Klassen von Verbindungen sind gewissermaassen der Prüfstein der Brauchbarkeit eines Lehrbuches der organischen Chemie, denn wenn in ihnen alles Wesentliche scharf hervorgehoben und verwirrende Weitschweifigkeit ebenso vollständig vermieden wird, wie übertriebene, zu Zweifel und Undeutlichkeit führende Kürze, dann gewähren dieselben ein ansprechendes Miniaturbild von dem Wesen und Umfang unseres Wissens in der organischen Chemie, für welch letztere damit ein lebhaftes Interesse geweckt und so zugleich der Erfolg des Studiums gesichert wird. Diese Gestaltung der bezeichneten orientirenden Abschnitte ist dem Verfasser des vorliegenden Werkes in ausgezeichneter Weise gelungen und würde schon genügen, um die wärmste Empfehlung dieses Lehrbuches zu rechtfertigen.

Der Ueberblick über ganze Verbindungsreihen und einzelne ihrer Eigenschaften wird ferner wesentlich gefördert durch zahleiche, an geeigneter Stelle eingefügte tabellarische Zusammenstellungen, wie man sie an den Wandtafeln der Hörsäle leider nur für die kurze Dauer einer Stunde angeschrieben sieht. Hier sind dieselben zum Vortheil des Studirenden, welcher diese Beziehungen und Ableitungen seinem Gedächtniss doch mehr oder minder einprägen muss, dauernd fixirt. Ebenso ist die Unterscheidung des besonders Wichtigen durch grösseren Druck von entschiedenem Vortheil bei der Benutzung des Buches, über dessen typographische Ausstattung etwas zu sagen der Name des Verlegers überflüssig macht, und das wir nicht um des auffallend niederen Preises, sondern um seiner geschilderten inneren Vorzüge willen den Fachgenossen angelegentlich empfehlen. Dr. *G. Vulpius.*

Prinzipien der organischen Synthese. Von Dr. Eugen Lellmann, Privatdocent der Chemie an der Universität Tübingen. Berlin. Verlag von Robert Oppenheim. 1887.

Verfasser beabsichtigt in vorliegendem Werke eine systematisch geordnete Darstellung der für die Chemie der Kohlenstoffe, die sogenannte organische Chemie, wichtigen synthetischen Methoden zu geben und damit eine Bearbeitung aller jener Reactionen, welche gewissen Körperklassen gemeinschaftlich sind. Dass ein derartiges Werk bei der enormen Entwickelung der organischen Chemie, wo, man möchte sagen alltäglich, Myriaden von Verbindungen neu geschaffen werden, durchaus zeitgemäss ist, kann nicht geleugnet werden; denn wer kann das Gebiet der organischen Chemie noch überschauen, die Fülle der Thatsachen beherrschen? Da tritt als vorzügliche Unterstützung sowohl beim Studium der Chemie, als auch vor allem beim synthetischen Arbeiten, Lellmann's Werk ein.

Verfasser bespricht zunächst in einer Einleitung die allgemeinen Substitutionsregeln und geht dann zur Behandlung aller Reactionen von allgemeinem Charakter über. Im ersten Hauptabschnitte werden die Reactionen erörtert und durch Beispiele erläutert, durch welche die in einer Verbindung enthaltene Anzahl von Kohlenstoffatomen nicht verändert wird. Zu ihnen gehören molekulare Umlagerungen, Addition von Grundstoffen oder anorganischen Verbindungen an organische, Abspaltung von Grundstoffen oder anorganischen aus organischen und Substitutionsvorgänge. Dieser Abschnitt umfasst etwa 250 Seiten. Ihm reiht sich ein sich über nahezu 200 Seiten erstreckendes Kapitel an, welches sich beschäftigt mit dem Aufbau einer Verbindung mit einer grösseren Anzahl von Kohlenstoffatomen aus solchen, die weniger Kohlenstoffatome enthalten, ebenfalls nach vier Unterklassen gegliedert. Dann folgen in zwei kürzeren Abschnitten: Zerlegung einer Ver-

bindung in mehrere andere, deren jede eine kleinere Anzahl von Kohlenstoffatomen und zwar 1) Einfacher Zerfall einer organischen Verbindung in mehrere andere und 2) Zerfall in mehrere andere unter Aufnahme eines Grundstoffes oder der Elemente einer anorganischen Verbindung, und zuletzt Einwirkung von zwei Kohlenstoffverbindungen auf einander unter Bildung von zwei neuen organischen Substanzen.

Das Werk ist mit ausserordentlichem Fleisse gearbeitet und mit geradezu imposanten Literaturnachweise versehen, dessen Heranziehung in solchem Maasse wahrlich keine geringe Arbeit war. Wie sich aus dem oben kurz skizzirten Inhalte des Buches ergiebt, ist dasselbe für solche Personen bestimmt, deren specielles und Hauptfach die Chemie ist, es wird aber auch jeder Pharmazeut, der sich einen gewissen Ueberblick über das Gebiet der organischen Chemie bewahren will, dasselbe mit hohem Interesse begrüssen dürfen.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Atlas manuel de l'histologie des drogues simples par J. Godfrin, Professeur à l'école supérieure de Pharmacie de Nancy et Ch. Noël, Préparateur à la même école. Ouvrage couronné par la société de Pharmacie de Paris. Paris. Librairie F. Savy. 1887.

Wie die Verf. in der Vorrede sagen, fehlt der französischen Literatur ein Werk, welches die anatomische Struktur der gebräuchlicheren Drogen zur Anschauung bringt und es ist ihre Absicht gewesen, diese Lücke auszufüllen, indem sie ein Werk schufen, welches in erster Linie den Bedürfnissen der Studirenden dient.

Vor allen Dingen ist an demselben zu loben, dass die Tafeln nur auf einer Seite bedruckt sind und dass einer jeden auf einem zweiten Blatt die Erklärung gegenüber steht, wodurch es ermöglicht wird, die Tafeln nach Belieben zu ordnen. Ferner ist hervorzuheben, dass die einzelnen Querschnitte, und es sind im Allgemeinen nur solche gegeben, reichlich gross genug sind, sodass sie ein Bild der dargestellten Droge von der Aussenseite bis zum Centrum geben; bei den Blättern geht der Querschnitt fast ohne Ausnahme durch eines der stärkeren Gefässbündel. Mit Ausnahme einiger Abbildungen, die offenbar aus den Werken von Berg und Lüerssen entlehnt sind, scheinen es durchgängig Originale zu sein, die nicht in allen Details sorgfältig ausgeführt, sondern nach Art von Skizzen flüchtig hingeworfen sind. Auch bei solchen Skizzen lässt sich ein hoher Grad von Genauigkeit und Anschaulichkeit erreichen und wir glauben, dass die Verf. mässigen Anforderungen in dieser Hinsicht fast überall genügen. Doch können wir ein Bedenken nicht unterdrücken: Wie gesagt, ist das Werk hauptsächlich für die Studirenden berechnet, also für junge Leute, die neu und mit geringen Vorkenntnissen an den Gegenstand herantreten. Es erscheint zweifelhaft, ob diese flüchtigen Abbildungen ausreichen, solchen ein klares und sich einprägendes Bild des behandelten Körpers zu geben. Ferner erwarten die Verf., dass es mit Hülfe ihres Buches möglich sein wird, in gepulverten Drogen Verfälschungen nachzuweisen. Wir möchten doch darauf aufmerksam machen, dass bei Untersuchung gepulverter Stoffe weniger die Bilder, welche die Querschnitte der Drogen und ihrer Elemente darbieten, von Wichtigkeit sind, als vielmehr solche, die man durch Untersuchung von Längsschnitten oder am besten durch das Studium der einzelnen isolirten Elemente gewinnt, ganz abgesehen davon, dass für einen solchen Zweck doch erheblich höhere Anforderungen an Genauigkeit und Accuratesse der Bilder zu stellen sind.

Schliesslich noch einige Bemerkungen im Speciellen:

Pl. VIII. Die Markstrahlen von Canella alba enthalten Drusen von Kalkoxalat, die fehlen; die Siebröhrengruppen, die doch so deutlich hervortreten, sind fast unkenntlich.

Pl. X. Die Stammrinde von Punica Granatum L. enthält höchst charakteristische Steinzellen, die nicht dargestellt sind.

Pl. XXI. Bei Rhiz. Curcumae sind die Bündel des in Wahrheit innerhalb der Kernscheide liegenden peripherischen Ringes mitten in die Kernscheide hinein gezeichnet.

Pl. XXIX. Der Pallisadenparenchym des Blattes von Ilex paraguayensis Lam. ist dreireihig dargestellt, während es nach Vogl und Moeller nur aus einer Schicht sogar ziemlich kurzer Zellen besteht.

Pl. XXXIX. Die Gefässbündel in den Rippen der Coniumfrucht sind durchweg aus dickwandigen Elementen bestehend dargestellt, es lässt sich aber bei ihnen deutlich ein dünnwandiger Siebtheil erkennen, wie z. B. bei Anis richtig dargestellt ist, bei welcher Abbildung dagegen wieder die Höckerung der Haare nicht richtig ist. *Hartwich.*

Chinarinden und Cinchona von A. Tschirch. Separat-Abdruck aus der Real-Encyclopaedie der gesammten Pharmacie etc. von Prof. Dr. Ewald Geissler und Prof. Dr. Josef Moeller. Wien u. Leipzig. Urban u. Schwarzenberg.

Diese neueste Publikation über die Chinarinden und die sie liefernden Pflanzen trägt, wie besonders hervorgehoben sei, den in allen Beziehungen diese Drogen so veränderten Verhältnissen, wie sie sich durch die Cultur derselben in den verschiedenen Tropengegenden herausgebildet haben, vollauf Rechnung und es sind gerade die Auseinandersetzungen über die Culturen von Java, Ceylon etc. besonders dankenswerth.

Vielleicht ist die Zeit gar nicht mehr fern, wo die vielen Sorten wilder südamerikanischer Rinden nur noch in den Sammlungen existiren, hat ja doch schon jetzt die deutsche Pharmakopöe an erster Stelle die fast nur von cultivirten Pflanzen gewonnene Rinde der Cinchona succirubra aufgenommen; — freilich ist denn auch ein gutes Theil der mühsamen unendlichen Arbeit, die die ersten Pharmokognosten und Botaniker auf die Unterscheidung und Classificirung der Cinchonen und ihrer Rinden verwendet haben, wenn auch nicht verloren, denn sie hat mächtig zur Entwicklung der Pharmakognosie beigetragen, so doch mehr in den Hintergrund gerückt. — Dieser neuen Richtung wird, wie gesagt, vorliegende Abhandlung ganz besonders gerecht. so enthält sie neben den Eintheilungen der Chinarinden von Flückiger, Vogl, Berg, Delondre und Bouchardat eine neue des Verf., welche die cultivirten Rinden in ausgiebiger Weise berücksichtigt. Verf. legt derselben noch die alte Eintheilung in gelbe, braune und rothe Rinden zu Grunde, giebt aber zu, dass dieselbe selbst für die Rinde verschiedener Altersstadien derselben Pflanze nicht zustimmt, also sich nur vom Standpunkte des Praktikers aus vertheidigen lässt.

Die Holländer haben jede Eintheilung aufgegeben und legen ihren Sendungen eine Analyse und eine Notiz über die Stammpflanze bei. Natürlich ist ersteres in geschäftlicher Beziehung das einzig Richtige, da den Kaufmann und Fabrikanten nur der Gehalt der Rinde an Alkaloïden interessirt, das Letztere aber, d. h. eine Eintheilung der Rinden nach der Stammpflanze das in wissenschaftlicher Hinsicht zu erstrebende Ideal. Bei der Lektüre vorliegender Abhandlung hat Ref. den Eindruck gehabt, als ob Tschirch den Anschauungen Kuntze's, der die Arten von Cinchona auf 4 reduciren will und nach denen alle übrigen Bastarde sein sollen, nicht ganz abgeneigt ist. Freilich haben Kuntze's Auseinandersetzungen von Anfang an viel Widerspruch erfahren, vielleicht nicht zum geringsten Theil deshalb, weil Kuntze seine Ansichten, die sich auf in Java und Sikkim gemachte Beobachtungen stützten, ohne Weiteres auf die wildwachsenden Cinchonen Südamerikas übertrug, aber andererseits lässt sich nicht leugnen, dass sie bei der grossen Neigung der Cinchonen zur Bastardbildung viel Wahrscheinlichkeit für sich haben. Man kann sich nur der Forderung Tschirch's anschliessen, dass die

südamerikanischen C. ebenso an Ort und Stelle beobachtet werden mögen, wie es Kuntze mit den in Indien cultivirten that. Erst wenn das geschehen ist, wird es möglich sein, ein endgültiges System der C. und mit ihnen der Chinarinden aufzustellen.

Schliesslich eine Bemerkung: Auf pag. 11 führt Verf., als den Rindenstrahlen gleichwerthig Bast- oder Markstrahlen an, während wohl nur die letzteren hierher gehören.

Neben einigen aus Berg und Luerssen entnommenen Abbildungen hat Verf. seiner Abhandlung eine Anzahl schöner Figuren beigegeben, von denen die die interessante China cuprea darstellenden besonders hervorgehoben seien.

Hartwich.

Naturwissenschaftlich-technische Umschau. Illustrirte populäre Halbmonatsschrift über die Fortschritte auf den Gebieten der angewandten Naturwissenschaft und technischen Praxis. Für Gebildete aller Stände. Unter Betheiligung hervorragender Mitarbeiter herausgegeben von Th. Schwartze, Ingenieur in Berlin. 3. Jahrgang. Jena, Fr. Mauke's Verlag. 1887.

Von dieser Halbmonatsschrift, deren Titel ausführlich besagt, was sie bezweckt, liegen die letzten zwölf Hefte zur Besprechung vor und ihr Inhalt beweist, dass der Herausgeber seiner Aufgabe gewachsen ist. Ueber alle nennenswerthen Erscheinungen auf dem Gebiete der naturwissenschaftlichen Technik wird eingehend referirt, wobei die Darstellungsweise stets derart gehalten ist, dass jeder gebildete Leser, nicht allein der Fachmann, klares Verständniss von dem behandelten Gegenstande gewinnen muss. Dabei ist auch der Preis von 12 Mark für den Jahrgang ganz mässig gehalten, so dass auch in dieser Hinsicht Schwartze's Rundschau empfohlen werden kann.

Abriss der chemischen Technologie mit besonderer Rücksicht auf Statistik und Preisverhältnisse von Dr. Ch. Heinzerling, Docent am Polytechnikum in Zürich. Cassel u. Berlin 1887. Verlag von Theodor Fischer.

Das ganze Werk, von dem die erste Lieferung vorliegt, soll etwa 50 Bogen in ca. 9 Lieferungen umfassen und sich besonders dadurch von ähnlichen Werken unterscheiden, dass es der Statistik ganz besondere Sorgfalt angedeihen lassen will. Die Statistik soll bei den betreffenden Industriezweigen berücksichtigen: die Production in den einzelnen Ländern und verschiedenen Jahrgängen, den Verbrauch an Kartoffeln, die Ein- und Ausfuhr in einzelnen Ländern und Jahren, das betheiligte Kapital, die Anzahl der Arbeiter und Maschinen, die Lohnverhältnisse etc.

In dieser Weise ist in der ersten Lieferung die Textilindustrie eingehend behandelt und mit der Besprechung der Gerberei begonnen. Ein näheres Eingehen auf den Inhalt ist in einem pharmaceutischen Journal wohl kaum angezeigt, dagegen wird das Werk in industriellen Kreisen wahrscheinlich dankbare Aufnahme finden.

Geseke. Dr. *Jehn.*

Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlich geordnete Mittheilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Literatur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen. 1885. Zweites Halbjahr, zweite Hälfte. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin, 1887, R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung.

Die vorliegende Lieferung beendet den Jahrgang 1885 des Chemisch-technischen Repertoriums und enthält demgemäss auch das vollständige Sachregister über den ganzen Jahrgang. Das seit dem Jahre 1862 erscheinende und durch seine grosse Uebersichtlichkeit und Vollständigkeit sich auszeichnende Repertorium bedarf einer besonderen Empfehlung nicht mehr.

H.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Mit der 60. Versammlung **Deutscher Naturforscher und Aerzte**, welche vom 18. bis 24. September d. J. in Wiesbaden tagt, wird eine **Ausstellung** Wissenschaftlicher Apparate, Instrumente und **Präparate** verbunden werden, und ist es der Wunsch des Comités, dass das **Neueste** und **Beste** zur Ausstellung gelange. Die Ausstellung soll aus 18 Gruppen bestehen und Pharmacie und Pharmakologie in besonderer Gruppe vertreten sein.

Es wird keine Platzmiethe oder sonstige Beisteuer von den Ausstellern erhoben und für gute Aufstellung, Verwahrung und Vorzeigung der ausgestellten Gegenstände nach Kräften gesorgt werden, doch kann das Ausstellungs-Comité natürlich keinerlei Verantwortung oder Versicherung der ausgestellten Gegenstände übernehmen.

Um alle Anordnungen zeitig treffen zu können, bittet das Comité um gefl. **recht baldige** Anmeldungen.

Wiesbaden im Mai 1887.

Für das Ausstellungs-Comité:
C. Neuss, Hofapotheker.

Von den Geschäftsführern der 60. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte, welche dahier vom 18. bis 24. September d. J. tagen wird, aufgefordert, haben Unterzeichnete es übernommen, für die

Section für Pharmacie

die vorbereitenden Schritte zu thun. Um den Sitzungen unserer Section zahlreichen Besuch und gediegenen Inhalt zuzuführen, beehren wir uns, zur Theilnahme freundlichst einzuladen. Beabsichtigte Vorträge oder Demonstrationen bitten wir frühzeitig bei uns anzumelden. Die Geschäftsführer gedenken Mitte Juli allgemeine Einladungen zu versenden, und wäre es wünschenswerth, schon in diesen Einladungen das Programm der Sectionssitzungen wenigstens theilweise veröffentlichen zu können.

Wiesbaden, Anfang Mai 1887.

Apotheker **C. Neuss**,
Marktstrasse 27,
Einführender.

Apotheker Dr. **Lade**,
Langgasse 15,
Schriftführer.

An die Vereinsmitglieder

versendet

die **Archiv-Verwaltung** (Med.-Assessor Th. Pusch in Dessau)

für den Selbstkostenpreis von 3 Mark

(und 5 Pf. Bestellgeld bei Posteinzahlung)

Das Gesammtverzeichniss

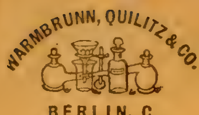
des Inhalts der Archivjahrgänge 1858—1873

des

Archiv der Pharmacie,

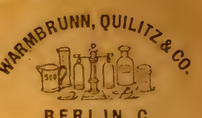
25 Bog. 8° in ff. Calico-Einband.

Warmbrunn, Quilitz & Co.



40. Rosenthalerstrasse 40.

Berlin, C.



Eigene Glashüttenwerke und Dampfschleifereien.

Mechanische Werkstätten, Emaillir-Anstalt u. Schriftmalerei.

Vollständige Einrichtungen von Apotheken u. Chem. Laboratorien.

Sämmtliche Apparate, Gefässe und Geräthe für solche. (14)

Weltbekannt
sind Kirbergs berühmte

Rasirmesser,

selbe sind aus engl. Silberstahle angefertigt, sowie hohl geschliffen, fertig zum Gebrauch, p. Stck. Mk. 3. **Etuis** für das Rasirmesser p. Stck. 30 Pf. **Original-Streichriemen,** zum Schärfen der Rasirmesser, p. Stck. 2,50 Mk. **Schärfmasse** für Streichriemen, per Dose 50 Pf., 5 Dosen 2 Mk. **Original-Rasirseife** pr. Stck. 40 Pf., 6 Stck. 2 Mk. **Rasirpinsel** per Stck. 50 Pf. und 1 Mk. **Oelabziehsteine** ff. Qualität pr. Stck. 7,50 Mk. Alles unter Garantie. Versandt gegen vorherige Einsendung oder Nachnahme. (21)

Otto Kirberg, Messerfabrikant, in **Düsseldorf,** früher in Graefrath.

Botanisir-Stöcke, -Mappen, -Büchsen, -Spaten, **Pflanzenpressen** jeder Art, **Loupen.** Gitterpressen M. 3,— (weitgefl. M. 2,25) und Neu! mit Tragriemen M. 4,50; Schutzdecken dafür, Spatentaschen. — Illustr. Preisverzeichniss frei. (26)

Friedr. Ganzenmüller in **Nürnberg.**

Santoninzeltchen-

Schöne bruchfreie Waare. | **Fabrik** von Apotheker | Billigste Bezugsquelle. Lager.

F. Hatzig in Loquard.

(7)

Extr. fil.

100 gr. 4 Mark.

Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. (2)

Verbandflanelle

68 cm breit, p. Meter von 65 Pfg. an.

Verbandgaze

98/118 cm breit, p. Stück (40 m) von M. 5.— an.

Cambric und Callico.

Proben und Preisliste franco. (22)

Michael Baer, Wiesbaden.

Sehr schöne Blutegel

125 Stück jeder Grösse 5,00 ℳ, 250 Stück 9,00 fr. per Cassa. Grössere Posten billiger.

Gröningen, Pr. (1)

Dr. Pasternack's Nachfolger,
W. Henking.

Engl. Pflaster, Arnica und Salicyl-Klebtaffet, Engl. Gichtpapier, sämmtl. in vorzüglicher Qualität. Bemust. Offerten gratis und franco.

(4) **Fr. Eger,** Apotheker, Quaritz (Schlesien).

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. Juni.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 11. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 11.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

Ausgegeben den 15. Juni.

C. Bücherschau.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaction (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mittheilungen an die Archiv-Verwaltung (Med.-Ass. Pusch in Dessau) einzusenden.

Im Selbstverlage des Vereins. — In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.

Anzeigen.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 11. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Aus dem pharmakologischen Institut der Universität Leipzig.

Beiträge zur Kenntniss des Emetins.

Von Dr. Hermann Kunz,

ehemals Assistent am pharmakologischen Institut zu Leipzig.

Das Emetin, das die Wirkung unserer officinellen Radix Ipecacuanhae bedingende Alkaloïd der Cephaëlis Ipecacuanha Willd. oder Psychotria Ipecacuanha Müller, ist eine der ersten isolirten und untersuchten organischen Basen. Während aber die Untersuchung weitaus der Mehrzahl der mit ihm gleichzeitig entdeckten Alkaloïde, wie z. B. des ebenfalls einer Rubiacee entstammenden Chinins, wenigstens nach ihrer procentischen Zusammensetzung als abgeschlossen gelten darf, ist unsere chemische Kenntniss des Emetins bis auf den heutigen Tag eine kaum nennenswerthe. Der Grund hiervon ist nicht in der Schwierigkeit der Isolirung, sondern, in Folge Mangels krystallisirter Verbindungen, in dem vollständigen Fehlen chemischer Kriterien der Reinheit und des für die Analyse geeigneten Zustandes der Base zu suchen.

Während frühere Autoren fast ausnahmslos zur Darstellung des Emetins die Fällung mittelst der Alkalien oder kohlensauren Alkalien benutzten, wo dann die weitere Reinigung der Base eine ungemein schwierige und oft nur problematische ist, hat sich Podwissotzky [1] zuerst einer Methode bedient, die ein, nach physikalischen Merkmalen zu schliessen, reines Product liefert.

Da hierdurch ein nicht zu unterschätzender Schritt vorwärts gethan war, habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Boehm,

---

1) Archiv für experiment. Pathologie u. Pharmakologie XI, pag. 231 ff.

unter dessen Leitung auch die Arbeit von Podwissotzky ausgeführt worden ist, versucht, des Weiteren etwas zur chemischen Kenntniss des Emetins beizutragen und lasse nachstehend die Resultate meiner Untersuchungen folgen.

Was zunächst die von Podwissotzky vorgeschlagene und auch von mir in der Hauptsache befolgte Methode der Reindarstellung des Emetins betrifft, so liegt der Schwerpunkt derselben in der von genanntem Autor erkannten Thatsache, dass es zur Erlangung eines absolut reinen Productes a priori nothwendig ist, alle in der Ipecacuanha vorhandenen unlöslichen wie löslichen Gerbsäuren, sowie alle Farbstoffe (Erythrocephaleïn), Fette und Harze zu entfernen.

Um zuvörderst die letzteren zu extrahiren, wird das mittelfeine Ipecacuanhapulver im Mohr'schen Deplacirungsapparat so lange mit Aether behandelt, bis eine Probe desselben beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterlässt. Das wieder getrocknete Pulver wird alsdann mit starkem Alkohol ohne Zusatz irgend einer Säure erschöpft und die alkoholischen Tincturen durch Destillation vom Alkohol getrennt. Das restirende Extract, im Dampfbade möglichst von den letzten Spuren Alkohol befreit, wird hierauf behufs Fällung der Gerbsäuren mit etwa 10—13 Proc. des Gewichts des angewandten Pulvers Ferrichlorid in conc. Lösung versetzt. Alsdann wird dem sauren Magma Natriumcarbonat in Pulverform oder höchst concentrirter Lösung bis zur stark alkalischen Reaction zugefügt, wobei jedoch eine zu starke Verflüssigung der Masse sorgfältigst zu verhüten ist. Durch das Natriumcarbonat wird das an Salzsäure gebundene Emetin, nicht aber die an Eisen gebundenen Gerbsäuren in Freiheit gesetzt und kann der Mischung durch kochenden Petroläther entzogen werden. Aus der gesättigten petrolätherischen Lösung fällt dann das Emetin nach dem Erkalten entweder spontan, oder aber beim Hindurchblasen eines Luftstromes in Form eines schneeweisen, amorphen Pulvers aus.[1]

Obwohl man nach diesem Verfahren ein physikalisch tadelloses Product erhält, so waren doch einige Aenderungen der Methode, sowie für die Zwecke der Elementaranalyse, eine weitere Reinigung des Emetins angezeigt.

---

1) Die von mir zunächst gehegte Befürchtung, dass die durch letztere Manipulation bewirkte Ausfällung auf der Bildung von Emetincarbonat beruhe, hat sich als unbegründet erwiesen.

Zunächst war es nothwendig, eine durch die Methode bedingte, mechanische Schwierigkeit zu beseitigen, die darin besteht, dass beim Vermischen und Erhitzen des teigförmigen Extractes mit Petroläther eine nur schwer zu trennende Emulsion entsteht, die zudem die unangenehme Eigenschaft zeigt, bei der geringsten Ueberhitzung ausserordentlich leicht überzusteigen. Infolge hiervon ist auch eine vollständige Extraction fast unmöglich. Beiden Uebelständen wurde dadurch begegnet, dass das mit Natriumcarbonat versetzte Extract auf dem Wasserbade vorerst zur Trockne verdampft wurde. Der absolut trockne und fein gepulverte Rückstand wurde hierauf mehrmals mit sarkem Alkohol heiss extrahirt und die alkoholischen Tincturen durch Destillation von Alkohol befreit. Das restirende unreine Emetin, mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht, wurde schliesslich durch Ammoniak fractionirt in Freiheit gesetzt und die jeweiligen Fällungen jetzt erst in kochendem Petroläther gelöst, welcher sich nun leicht und völlig von der wässrigen Schicht trennt.

Zur Rechtfertigung dieses Verfahrens: Eindampfen der alkalischen, also freies Emetin und freie Alkalien enthaltenden Mischung zur Trockne, sei schon an dieser Stelle bemerkt, dass durch eingehende Vorversuche die Unveränderlichkeit des Emetins durch die freien Alkalien erwiesen wurde. [1]

Zu der oben betonten „fractionirten Fällung“ der Base mit Ammoniak behufs Extraction mit Petroläther sei erwähnt, dass, da sehr leicht der Fusionspunkt des Emetins überschritten wird, ohne diese Vorsicht das in zu grosser Menge in Freiheit gesetzte Emetin beim Erwärmen zu kleinen, sich an die Gefässwandung fest ansetzenden Klümpchen, zusammenläuft. Ein solches geschmolzenes, also dichter gewordenes Emetin ist aber auch in kochendem Petroläther so gut wie unlöslich. Passt man hingegen in der angegebenen Weise die jeweilig in Freiheit gesetzte Menge der Base der zugefügten Petroläthermenge an, so erhält man sehr leicht völlig gesättigte Lösungen, ohne dass sich grössere Mengen der Base durch Verflüssigung der Lösung entziehen.

Aus 10 kg der officinellen Brechwurzel (von Cephaëlis Ipecacuanha), die nach dem Pulverisiren 8,8 kg Pulver und 450,0 g Remanenz (Holzcylinder) lieferten, erhielt ich, nach diesem Verfahren

---

1) cfr. pag. 477.

behandelt, ca. 80,0 g reinen Emetins. — Das gelegentlich früherer Untersuchungen von Belladonna und Hyoscyamus [1] beobachtete Vorkommen von Cholin neben den betreffenden Alkaloïden in unseren officinellen narkotischen Arzneipflanzen liessen auch seine Gegenwart neben dem Emetin in der Ipecacuanha wahrscheinlich, und, infolge der von Dragendorff [2] auch für letztere vorgeschlagenen Titrirmethode des Emetins mittelst Mayer'scher Lösung seinen Nachweis von einem gewissen Interesse erscheinen. Da Vorversuche zeigten, dass in den nach der oben referirten Methode von Emetin befreiten Extractionsrückständen kein Cholin mehr nachzuweisen war, zur Charakterisirung des Cholins aber ein völlig von Emetin befreites Extract erste Bedingung ist, so wurde ein Theil des ursprünglichen Extractes in der Weise verarbeitet, dass dasselbe zunächst in verdünnter Essigsäure gelöst und aus der sauren Lösung der grösste Theil des Emetins durch Uebersättigen mit Ammoniumcarbonat gefällt wurde. Das Filtrat vom Emetinniederschlage wurde alsdann, alkalisch wie es war, eingeengt. Hierdurch erzielte ich die Ausscheidung auch der, noch vom Ammoniumcarbonat in Lösung gehaltenen letzten Antheile der Base (cfr. pag. 473). Zur weiteren Reinigung wurde die Flüssigkeit nach dem Filtriren und Neutralisiren mit Essigsäure mit basischem Bleiacetat gefällt und vom Niederschlage, der in der Hauptsache aus den Gerbsäuren der Ipecacuanha besteht, abfiltrirt. Das Filtrat war klar und zeigte eine hell goldgelbe Farbe mit schwach grünlicher Fluorescenz. Dasselbe, durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreit und zum Syrup eingeengt, gab dann mit Mayer'schem Reagens den bekannten schön citronengelben Cholinmercurijodidniederschlag. Ausserdem war noch in der Siedehitze kalische Kupferlösung reducirender Zucker vorhanden.

Zur weiteren Charakterisirung des Cholins wurde die Gesammtmenge der gewonnenen Cholinlösung mit Mayer'schem Reagens ausgefällt und der Niederschlag hierauf durch frischgefälltes, feuchtes Silberoxyd zersetzt. Das die freie Base enthaltende Filtrat nebst Waschwässern wurde mit Salzsäure neutralisirt und die Lösung zur Trockene verdampft. Der bleibende Salzrückstand, das Hydrochlorat

1) Das Nähere hierüber: Archiv d. Pharm. 1885, Sept., pag. 701.

2) Qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen pag. 57.

der Base, wurde mit starkem Alkohol aufgenommen und aus dieser Lösung das Cholin durch alkoholisches Platinchlorid als Cholinplatinchlorid gefällt. Der Niederschlag wurde hierauf, nach dem Auswaschen mit starkem Alkohol, worin er unlöslich ist, in wenig Wasser gelöst und aus dieser Lösung das Platinsalz durch Verdunsten im Vacuum in Form der für Cholinplatinchlorid charakteristischen sechsseitigen Tafeln gewonnen. Zur Identificirung wurde der Platingehalt durch Glühen bestimmt, wobei ich folgende Werthe erhielt:

I. 0,1934 g gaben 0,0618 g Pt = 31,95 Proc.
II. 0,2251 g - 0,0723 g Pt = 32,11 -
Berechnet für $(C^5H^{14}NOCl)^2 + PtCl^4$: 31,98 -

Der Beweis des Vorhandenseins von Cholin in der Radix Ipecacuanhae dürfte hiernach als erbracht betrachtet werden. —

Das absolut reine Emetin, durch nochmaliges Auflösen in verdünnter Säure und Ausfällen in der angegebenen Weise aus Petroläther gewonnen, stellt ein völlig weisses, amorphes, im höchsten Grade elektrisches und im Lichte sich schnell gelb bis braun färbendes Pulver von bitterem und kratzendem Geschmacke dar.

Ausser durch die Farbe unterscheidet sich das so erhaltene Product noch durch sein von Podwissotzky angegebenes Verhalten gegen Alkohol vortheilhaft von den bisher durch die chemischen Fabriken in den Handel gebrachten Präparaten. Diese letzteren, weisslich-graue bis grau-braune amorphe Massen, die durchaus keinen Anspruch auf die Bezeichnung „purum“ erheben können, zerfliessen in Berührung mit Alkohol zu braunschwarzen, syrupösen Lösungen, während das auf die oben angegebene Weise erhaltene Präparat eine klare, weingelbe Lösung giebt.

In kaltem Wasser sehr schwer löslich, löst es sich doch merklich darin beim Erhitzen. Auch in Petroläther ist es bei gewöhnlicher Temperatur nur in Spuren löslich, während es von heissem unverhältnissmässig leichter und reichlicher aufgenommen wird. Ebenso verhält es sich in reinem Zustande gegen Aether, worauf zuerst Podwissotzky, entgegen früheren Angaben, aufmerksam gemacht hat. Aus einer concentrirten ätherischen Lösung, die ich auf einem Filter zum schnellen Verdampfen brachte, erhielt ich es, wie Lefort und Wurtz[1], in deutlich entwickelten Nadeln.

---

1) Annales de Chimie et de Physique 1877. V. Série XII. pag. 277.

Als gute Lösungsmittel für Emetin sind ferner Methyl- und Aethylalkohol, Chloroform und Benzol zu nennen. Befeuchtet man ein auf einem Streifen rothen Lackmuspapiers befindliches Körnchen der Base zuerst mit einem winzigen Tropfen Alkohol, sodann mit einigen Tropfen Wasser, so resultirt um das Körnchen herum eine deutliche blaue Reactionszone. Das Emetin zeigt also ausgesprochen alkalische Reaction.

Das gelegentlich der Elementaranalysen beobachtete Schmelzen grösserer Mengen der Base ergab, dass das Emetin zu einer zunächst farblosen, sich hierauf allmählich gelb, dann braun färbenden Flüssigkeit schmilzt.

Da die Differenzen der bisher von den einzelnen Beobachtern angegebenen Fusionspunkte des Emetins, trotz der durch die gleichzeitig angeführten Elementar-Analysen gebotenen Gewissheit, dass einige von ihnen reine Producte unter den Händen hatten, ziemlich bedeutende sind,[1] so war es behufs definitiver Bestimmung des Schmelzpunktes der Base zunächst nothwendig, den Grund für diese Schwankungen zu ermitteln. Es hat sich nun gezeigt, dass dieselben einestheils durch den molekularen Zustand, anderentheils durch den Grad der Trockenheit der Base bedingt sind.

Während ich den normalen Fusionspunkt des Emetins, wie man es durch Ausblasen aus der Petrolätherischen Lösung und sorgfältigstes Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum erhält, aus drei übereinstimmenden Beobachtungen bei 68° liegend gefunden habe, zeigte ein schon geschmolzenes, also dichteres Emetin, den Fusionspunkt 74° und ein noch Spuren von Petroläther und Feuchtigkeit enthaltendes den Fusionspunkt 65°.

Noch bedeutendere Differenzen als die Schmelzpunkte zeigen die bisher für die procentische Zusammensetzung des Emetins angegebenen Zahlen und die aus diesen deducirten Formelwerthe.

In nachstehender Tabelle lasse ich zunächst, chronologisch geordnet, die bisher veröffentlichten Emetinanalysen, sowie die aus diesen abgeleiteten Formeln folgen. — Es fanden:

		C	H	N
1823	Dumas und Pelletier[2]	C:64,57	H:7,77	N:4,00
1863	Reich[3]	63,11	7,99	6,11

1) Pelletier giebt als Fusionspunkt des Emetins 50°, v. Podwissotzky 62—65°, Lefort 70° an.

2) Annales de Chimie et de Physique (2) XXIV. pag. 180.

3) Archiv der Pharmacie (2) 113, pag. 208.

Jahr	Autor		C	H	N
1875	Glénard[1]	bei 110° ge-	C:72,25	H:8,61	N:5,36
1876	Glénard[2]	trocknetes	72,43	8,64	5,28
		Emetin (!)	72,08	8,59	5,42
1877	Lefort und Wurtz[3]		69,79	8,15	5,76
			69,47	8,18	5,84
			69,01	8,14	5,49

Die aus diesen Analysen berechneten Formeln sind folgende:

1) $C^{30}H^{44}N^{2}O^{5}$ von Lefort theils aus der Dumas-Pelletier'schen Analyse, theils durch Titrirung der Säuren, aus dem Chlorhydrat und Sulfat abgeleitet.

2) $C^{20}H^{30}N^{2}O^{5}$ von Reich aus seiner Analyse berechnet.

3) $C^{15}H^{22}NO^{2}$ von Glénard aus seiner Analyse berechnet.

4) $C^{28}H^{40}N^{2}O^{5}$ von Wurtz aus seiner Analyse berechnet.

5) $C^{30}H^{44}N^{2}O^{4}$ in „Richters Tabellen der C-Verbindungen" ohne Quellenangabe.

Trotz der Differenzen in den C-Zahlen stimmen die Mehrzahl der Stickstoff- und selbst viele Wasserstoffwerthe der einzelnen Autoren unter sich und auch mit der von mir aus meinen Analysen abgeleitete Formel, auf welche ich im Verlauf dieser Abhandlung zurückkommen werde.

Da es hiernach wahrscheinlich erscheint, dass dieselben reines oder doch nahezu reines Emetin analysirten, so müssen die dennoch verschieden erhaltenen Resultate lediglich auf die Art der Vorbereitung des Analysenmaterials zurückgeführt werden.

Durch, unter gleichen Bedingungen, wie sie die einzelnen Autoren innegehalten haben, ausgeführte Controlanalysen ist mir denn auch der Nachweis gelungen, dass dieselben entweder ein, in Folge ungenügenden Verweilens über Schwefelsäure, nicht absolut trocknes, oder ein, durch Erhitzen auf 100—120° (!) schon zum Theil zersetztes Emetin analysirten.

Zur Elementaranalyse wurde die Base zunächst im Exsiccator über Schwefelsäure und dann noch einige Tage im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Die im Platinschiffchen mit vorgelegtem Kupferoxyd und metallischem Kupfer im Sauerstoffstrome bewirkte Verbrennung gab folgende Resultate:

1) Journal de Pharmacie et de Chimie (4) XXII. pag. 175.
2) Annales de Chimie et de Physique V, 8. pag. 245 etc.
3) Annales de Chimie et de Physique 5. Série XII. pag. 277.

I.	0,2685 g	gaben	0,6919 g CO^2	und 0,1939 g H^2O.
II.	0,3532 g	-	0,9114 g CO^2	- 0,2536 g H^2O.
III.	0,1979 g	-	0,5108 g CO^2	- 0,1409 g H^2O.

Hieraus berechnen sich folgende Procentwerthe:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff:	70,28	70,37	70,38.
Wasserstoff:	8,02	7,97	7,90.

Trotz dieser gut stimmenden Zahlen und der völligen Weisse des zur Verbrennung gelangten Präparates machte sich noch eine weitere Reinigung desselben nöthig. Als dasselbe zur Prüfung auf etwa noch vorhandenen (adhärirenden) Petroläther unter heissem Wasser geschmolzen wurde, zeigte sich, dass die anscheinend völlig trockne und reine, pulverig-poröse Base von diesem noch geringe Mengen hartnäckig zurückgehalten hatte, die selbst im Vacuum nicht daraus zu entfernen gewesen waren.

Die Gesammtmenge der reinen Base wurde deshalb zunächst unter Wasser ausgekocht, der rückständige, weingelb gefärbte Emetinfirniss in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung filtrirt und unter der Luftpumpe zur Trockne verdunstet. Der nun resultirende Rückstand, ein glasiger, schwach gelblich gefärbter Lack, wurde auf's sorgfältigste gepulvert, in die Verbrennungsschiffchen vertheilt und diese dann bis zur Gewichtsconstanz bei einer 50° nicht überschreitenden Temperatur getrocknet. Mit dem so gereinigten Analysenmateriale, in der oben angegebenen Weise verbrannt, wurden folgende Resulate erhalten:

IV.	0,2516 g	gaben	0,6496 g CO^2	und 0,1769 g H^2O.
V.	0,2008 g	-	0,5186 g CO^2	- 0,1426 g H^2O.
VI.	0,2808 g	-	0,7259 g CO^2	- 0,1977 g H^2O.
VII.	0,2608 g	-	0,6776 g CO^2	- 0,1886 g H^2O.
VIII.	0,3994 g	-	1,0379 g CO^2	- 0,2917 g H^2O.

Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende Procentwerthe:

	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	Mittel:
Kohlenstoff:	70,41	70,43	70,50	70,85	70,87	70,61
Wasserstoff:	7,81	7,88	7,82	8,03	8,11	7,93

Zum Zweck der Stickstoffbestimmung wurde die Substanz mit Natronkalk verbrannt, das entwickelte Ammoniak in Salzsäure aufgefangen und der so erhaltene Salmiak als Platinsalmiak gefällt.

0,2869 g Emetin lieferten eine Platinsalmiakmenge, die beim Glühen 0,1096 g Pt hinterliess. Diese entsprechen 0,01579 g N = 5,50 Proc.

Da dieser Werth vollständig mit den von früheren Autoren angegebenen Zahlen übereinstimmt (cfr. pag. 466 u. 467), so wurde von weiteren Stickstoffbestimmungen abgesehen.

Die procentische Zusammensetzung des Emetins würde nach diesen Resultaten in folgenden Werthen ihren Ausdruck finden:

Kohlenstoff:	70,61	Proc.
Wasserstoff:	7,93	-
Stickstoff:	5,50	-
Sauerstoff:	15,96	-
	100,00	Proc.

Aus diesen Procentwerthen ergiebt sich aber durch directe Rechnung das einfachste Verhältniss:

$$N^{1} : O^{2,5} : C^{15} : H^{20},$$

oder der einfachste Formelausdruck:

$$C^{30}H^{40}N^{2}O^{5}.$$

				Berechnet:		Gefunden:	
30	Atome	Kohlenstoff	= 360	= 70,86	Proc.	70,61	Proc.
40	-	Wasserstoff	= 40	= 7,87	-	7,93	-
2	-	Stickstoff	= 28	= 5,51	-	5,50	-
5	-	Sauerstoff	= 80	= 15,76	-	15,96	-
			508	100,00		100,00	

Bieten diese gefundenen Werthe, welche als Mittel aus fünf Analysen erhalten wurden, an sich schon durch ihre befriedigende Annäherung an die theoretischen eine genügende Garantie für die Richtigkeit der aufgestellten Formel, so war es doch nöthig, durch Analysen von Verbindungen weitere Belege zu erbringen. Dies deshalb, weil schon von Lefort und Wurtz (l. c.), im Gegensatz zu der von Glénard (cfr. pag. 467) aufgestellten Formel, und auf ihren für die Zusammensetzung des Nitrates erhaltenen Zahlen fussend, auf die eventuelle Nothwendigkeit der Verdoppelung der Glénard'schen Formel hingewiesen wurde.

Zunächst war noch der Einfluss einer etwas erhöhten Temperatur beim Trocknen der Base auf die analytischen Resultate zu studiren.

Zu dem Ende wurde ein Theil des zu den Hauptanalysen verwendeten Emetins weiter bei 60—70° bis zur Constanz getrocknet,

sodass dasselbe eben geschmolzen war. 0,2223 g lieferten, in der gewöhnlichen Weise verbrannt,

0,5796 g CO^2 = 71,10 Proc. C und 0,1650 g H^2O = 8,24 Proc. H.

Bewirkt, wie diese Zahlen zeigen, schon ein Trocknen bei der Schmelztemperatur des Emetins ein wesentliches Steigen der Procentwerthe (namentlich des C), so ist es begreiflich, dass man durch Erhitzen auf 110—120° schliesslich zu den Glénard'schen Procentzahlen gelangt.

Für das Studium der Verbindungen habe ich das Platindoppelsalz und das Chromsalz des Emetins gewählt. Schon hier sei bemerkt, dass dieselben, wie überhaupt die Salzverbindungen des Emetins, neben leichter Veränderlichkeit, durch den Mangel der Krystallisationsfähigkeit charakterisirt sind.

Das Emetinplatinchlorid wird erhalten durch Fällen der wässrigen Lösung des salzsauren Emetins mit wässrigem Platinchlorid. Da Vorversuche lehrten, dass das Salz schon beim Erhitzen mit Wasser partiell zersetzt wird, so wurde, um unter Vermeidung jeglicher Erwärmung dennoch ein schnelles Trocknen zu erzielen, der in Wasser, Alkohol und Aether gleich unlösliche Niederschlag zunächst mit kaltem Wasser gewaschen, dieses hierauf durch Alkohol und letzterer schliesslich durch Aether verdrängt.

Getrocknet stellt das Emetinplatinchlorid ein völlig amorphes, schwach elektrisches, weisslich-gelbes Pulver dar, welches kein Krystallwasser enthält und selbst im directen Sonnenlichte unverändert bleibt.

Für die Analyse wurde dasselbe vorsichtig bei 50°, welche Temperatur noch keine Veränderung bewirkt, getrocknet.

I.	0,2546 g	hinterliessen beim Glühen	0,0535 g Pt	= 21,01 Proc.
II.	0,2074 g	- - -	0,0437 g -	= 21,07 -
III.	0,2143 g	- - -	0,0455 g -	= 21,23 -

Aus diesen Bestimmungen berechnet sich als Mittelwerth der Platingehalt des Salzes zu 21,10 Proc.

IV. 0,2484 g lieferten, in der gebräuchlichen Weise verbrannt:

0,3650 g CO^2 = 40,07 Proc. C und

0,1127 g H^2O = 5,04 - H.

Mit Beibehaltung der oben aufgestellten Emetinformel lässt sich nun aber aus diesen Procentwerthen für das Emetinplatinchlorid lediglich der Ausdruck:

$$C^{30}H^{40}N^2O^5 \cdot 2HCl + PtCl^4 = 917,3$$

ableiten, denn:

	Berechnet:	Gefunden:
30 Atome Kohlenstoff = 360 =	39,24 Proc.	40,07 Proc.
42 - Wasserstoff = 42 =	4,57 -	5,04 -
1 Atom Platin = 194,3 =	21,18 -	21,10 Proc.[1]

Unter Zugrundelegung dieser Formel stimmt dann auch das aus den gefundenen Platinprocenten sich ergebende Molekulargewicht der freien Base befriedigend mit dem berechneten überein:

Molekulargewicht des Emetins: Versuch: 511,5. Theorie: 508.

Hiernach ist aber das Emetin, wie das Chinin, ein zweisäuriges Diamin.

Weitere Garantien für die Richtigkeit der aufgestellten Formel wurden durch die Untersuchung des Emetinchromats gewonnen. Dasselbe wird beim Vermischen von Emetinsalzlösungen mit Kaliumbichromat als gelber, amorpher Niederschlag erhalten, der über Schwefelsäure getrocknet, ein chromgelbes, amorphes Pulver darstellt. Dasselbe ist ziemlich unbeständig, indem es schon beim Trocknen bei 50° eine dunklere gelbe Färbung annimmt, die bei 100° in ockerbraun übergeht. Mit der Farbenänderung ist zugleich partielle Zersetzung verbunden.

Um das Salz in analysenreiner Form zu gewinnen, wurde ein Theil des besonders gereinigten, zur Elementaranalyse verwendeten Emetins, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die völlig neutrale Lösung mit wässriger Kaliumbichromatlösung gefällt. Da der entstandene Niederschlag in kaltem Wasser nicht ganz unlöslich ist, so wurde derselbe auf dem Filter nur so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis Baryumnitrat in dem Filtrate, nach dem Ausfällen der Chromsäure durch Silbernitrat, keine Schwefelsäure mehr anzeigte.

Ein Theil des Niederschlages wurde alsdann ohne weiteres über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und zur Chrombestimmung verwendet; der Rest hingegen, unter Berücksichtigung der Beobachtung, dass Emetinchromat in Alkohol sehr leicht löslich ist, aus der alkoholischen Lösung aber durch Aether gefällt wird, zunächst in heissem Alkohol gelöst, und alsdann aus der erkalteten und filtrirten Lösung durch Aether gefällt. Dieses Verfahren sollte als weitere Controle der Reinheit dienen.

1) Glénards Formel (cfr. pag. 467) verlangt 21,50 Proc. Pt.

Die Analyse musste sich, infolge der Unbeständigkeit des Salzes beim Trocknen, auf die Bestimmung des Chromgehaltes beschränken.

I. 0,3609 g hinterliessen beim Glühen 0,0652 g Cr^2O^3 = 21,66 Proc.
II. 0,0844 g - - - - 0,0183 g - = 21,68 -

Diese Zahlen müssen, bei der leichten Zersetzlichkeit des Salzes, als genügend übereinstimmend mit dem der Formel:

$$C^{30}H^{40}N^2O^5 \cdot Cr^2O^7H^2 = 726,8$$

sich berechnenden Procentwerthe angesehen werden, denn:

	Gefunden:	Berechnet für obige Formel:
Cr^2O^3:	21,67 Proc.	21,02 Proc.

Das schliesslich noch dargestellte Emetingoldchlorid fällt aus der wässrigen Lösung des Hydrochlorates der Base auf Zusatz von wässrigem Goldchlorid als hellockerbrauner, amorpher Niederschlag aus, der in Wasser so gut wie unlöslich ist, sich hingegen ungemein leicht in Alkohol und Alkohol-Chloroform löst. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung, aus der es auch durch Aether oder Wasser amorph ausgefällt wird, hinterbleibt das Salz als rothgelbe, amorphe Masse. Seine ungemein leichte Zersetzlichkeit machte es jedoch für quantitative Untersuchungen unverwendbar.

Es erübrigt noch, des sonstigen Verhaltens des Emetins Erwähnung zu thun.

Interessant ist zunächst die schon von Dumas und Pelletier[1] gemachte Beobachtung, dass das Sulfat und Hydrochlorat des Emetins, trotz ihrer Unfähigkeit, in neutraler Lösung zu krystallisiren, in sauren Lösungen hin und wieder Krysalle bilden. Bedenkt man das analoge Verhalten der Chininsalze, so dürfte auch hierin ein Beweis für die Biacidität des Emetins erblickt werden. Ueber eine weiterhin beachtenswerthe, dem Emetin und Chinin eigenthümliche Reaction, die ich übrigens durch Controlversuche bestätigt gefunden habe, referirt Glénard.[2] Beide Basen werden im freien Zustande von wässrigem Chlorammonium gelöst, wobei ein Theil des letzteren Salzes unter Ammoniakentwickelung zersetzt wird. Verdampft man das Gemisch zur Trockne, so hinterbleiben Krystalle von Chlorammonium, umgeben von amorphem Emetinhydrochlorat, nicht aber,

1) Annales de Chimie et de Physique (5) VIII. pag. 233.

2) Journal de Pharmacie et de Chimie 1875 (4) XXII. pag. 175 u. Annal. de Chimie et de Physique (5) VIII. pag. 245 etc.

wie Glénard behauptet, eine krystallisirende Doppelverbindung beider Salze. Läge eine solche d. i. ein Emetinsalmiak vor, so müsste überschüssiges Ammoniak ohne Einwirkung auf dieselbe sein. Dies ist aber nicht der Fall; vielmehr kann man dem Gemisch, nach Zusatz von Ammoniak, durch Aether wieder sämmtliches Emetin entziehen.

Ebensowenig habe ich die ferner von Glénard (l. c.) aufgestellte Behauptung bestätigt gefunden, dass man, nach Fällung des Emetins aus schwefelsaurer Lösung mit Ammoniak, Aufnehmen der ausgefällten Base mit Aether und Extraction aus diesem mit salzsäurehaltigem Wasser, beim Verdunsten dieser letzteren Lösung Krystalle von Emetinhydrochlorat erhalte. Zwei in diesem Sinne angestellte Parallelversuche, bei welchen je 0,5 g Emetin ein Mal mit Ammoniak, das andere Mal mit Natriumcarbonat aus der salzsauren Lösung in Freiheit gesetzt wurden, ergaben, dass nur die durch Ammoniak gefälltes Emetin enthaltende salzsaure Lösung beim Verdunsten neben amorphen Massen Krystalle, die zweite Lösung hingegen das Hydrochlorat als völlig amorphen Firniss zurücklässt. Die Deutung dieser Krystalle und des verschiedenen Verhaltens der beiden Lösungen ist nicht schwer: Beim Ausschütteln der Ammoniak haltenden Lösung mit Aether gehen geringe Mengen des ersteren in diesen über, die dann natürlich mit Chlorwasserstoff Salmiak bilden, welcher weiterhin von Glénard für krystallisirtes Emetinhydrochlorat gehalten wurde. Schon durch mehrmaliges Waschen mit Alkohol kann man mechanisch das Emetin von dem ungelöst bleibenden Salmiak trennen.

Auf Grund dieser Resultate muss aber die Existenz sowohl des von Glénard beschriebenen krystallisirten Emetinchlorammoniumdoppelsalzes als auch die Gewinnung des krystallisirten Emetinhydrochlorats auf obigem Wege mit Recht bestritten werden. Bei dieser Gelegenheit sei noch darauf hingewiesen, dass Emetin in Kalium- und Natriumhydroxyd, Ammoniak und den entsprechenden Carbonaten, entgegen den Angaben der Lehrbücher,[1] nichts weniger als unlöslich ist.[2] Fällt man eine Emetinlösung mit irgend einer der genannten Basen vollständig aus, filtrirt vom Niederschlage ab, so giebt die völlig klare, alkalische Lösung bei weiterem Einengen von neuem eine ansehnliche Abscheidung von Emetin.

---

1) Husemann u. Hilger, Artikel Ipecacuanha. — 2) cfr. pag. 464.

Weitere Aufschlüsse über die Natur des Emetins dürften aus dem Verhalten der Base gegen Alkyle erwartet werden.

In der That ist die Einführung einer Methylgruppe in das Emetinmolekul eine ausserordentlich leichte, da Emetin und Methyljodid schon in der Kälte auf einander reagiren. Unter lebhafter Erwärmung bis zur Siedetemperatur des Jodmethyls geht die Bildung des Methyladditionsproductes vor sich, welches dabei zu einem Kuchen zusammenschmilzt.

Hiernach ist aber das Emetin als tertiäre Base charakterisirt.

Nachstehendes Verfahren führte, nach mehrfachen Vorversuchen, zur Gewinnung der freien Methylbase, für die ich, da sie als Ammoniumbase aufzufassen ist, die Bezeichnung Methylemetoniumhydrat vorschlagen möchte.

4,0 g reinen Emetins werden in ca. 5,0 g Methylalkohol gelöst und der Lösung Methyljodid im Ueberschuss zugefügt. Durch das vorherige Lösen der Base in Methylalkohol war das Zurückbleiben unveränderten Emetins in dem bei Verwendung pulverförmigen Emetins sich stets bildenden Reactionskuchen ausgeschlossen. Nach nur wenige Minuten dauernder Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur trat auch jetzt noch trotz der Verdünnung durch den Alkohol unter Erhitzung der ganzen Flüssigkeit bis zum Siedepunkte des Methyljodids lebhafte Reaction ein, nach deren Beendigung das Gemisch noch einige Stunden am Rückflusskühler im lebhaften Sieden erhalten wurde.

Nach dieser Zeit wurde alle Flüssigkeit abdestillirt und der letzte Rest zurückgehaltenen Methylalkohols durch Austrocknen im Wasserbade entfernt.

Das zunächst als Reactionsproduct erhaltene Methylemetoniumjodür = $C^{30}H^{40}(CH^3)N^2O^5 \cdot J$, ein rothbraun gefärbter Lack, wurde mit heissem Wasser, worin es ziemlich leicht löslich ist, aufgenommen, die Lösung heiss filtrirt und erkalten gelassen. Hierbei scheidet sich ein Theil des Jodürs als gelblich gefärbter Lack aus.

Infolge der absoluten Unfähigkeit, zu krystallisiren, musste eine weitere Reinigung durch Umkrystallisiren unterbleiben.

Aus der Jodverbindung kann das Methylemetoniumhydrat, welchem die Formel: $C^{30}H^{40}(CH^3)N^2O^5 \cdot OH$ zukommt, dann in der Weise gewonnen werden, dass die gesammte Lösung nebst Niederschlag direct mit soviel feuchtem, frisch gefälltem Silberoxyd

verrieben wird, bis Chloroform beim Schütteln mit einer abfiltrirten, mit rauchender Salpetersäure versetzten Probe absolut farblos bleibt d. i. bis alles Jod als Jodsilber gefällt ist.

Ein derartiges sorgfältiges Vermeiden jeglichen Silberüberschusses war durch die Eigenthümlichkeit der freien Ammoniakbase, schon mit den geringsten Mengen überschüssigen Silbers ein beim Erwärmen resp. Eindunsten der Lösung sich in rothen Flocken abscheidendes, unlösliches Silbersalz zu bilden, geboten.

Die ursprünglich beabsichtigte Zersetzung des erhaltenen Jodürs mit Silbersulfat, mit welchem man leichter als mit Silberoxyd einen Ueberschuss von Silber vermeiden kann, erwies sich aus practischen Gründen als unausführbar. Es zeigte sich nämlich, dass nur der geringste Theil der in Freiheit gesetzten Methylbase als Sulfat in das Filtrat überging, während die Menge des erhaltenen Silberjodidniederschlages das Mehrfache der theoretisch möglichen Menge betrug. Es musste sich demnach eine Doppelverbindung von Jodsilber mit der neu entstandenen Methylbase gebildet haben. Dieselbe war aber nur schwierig und unvollkommen zu zersetzen; Extractionen mit Wasser und schwefelsäurehaltigem Wasser gaben immer nur geringe Verdunstungsrückstände ihres in Nadeln krystallisirenden Sulfats. —

Die vom Jodsilberniederschlage durch Filtration getrennte Lösung des freien Methylemetoniumhydrats ist schwach gelblich gefärbt und zeigt ausserordentlich starke Alkalescenz. Beim Verdunsten derselben an der Luft zieht sie, analog den Alkalien, begierig Kohlensäure an, was für ihre Charakteristik als Ammoniumbase von Interesse ist.

Im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, hinterbleibt das Methylemetoniumhydrat als amorpher, ausserordentlich hygroskopischer Lack, dessen einzelne Lamellen das auffallende Licht an den Kanten dunkelgrünroth reflectiren. Ausser dem Jodür wurden von Salzen des Methylemetoniums noch dargestellt:

1) Das Methylemetoniumsulfat, durch Neutralisiren der wässrigen Lösung der freien Methylbase mit verdünnter Schwefelsäure. Beim Eindampfen und schliesslichen freiwilligen Verdunstenlassen der wässrigen Lösung hinterbleibt das Salz in Form haarfeiner, elastischer, palmwedelartig gruppirter, in Wasser leicht löslicher Nadeln. Auch kann es aus der concentrirten wässrigen Lösung durch Alkohol und Aether als weisser Niederschlag gefällt werden, der jedoch, auf dem Filter gesammelt, nach dem Verdunsten des

Aethers zusammenläuft. Leider gelang es mir bisher nicht, das Salz in grösseren, für die Analyse ausreichenden Mengen in genügend reiner Form zu erhalten.

Die mit der wässrigen Lösung angestellten Reactionen ergaben die auch für Emetin charakteristischen Fällungen. Der Mercurijodidniederschlag ist weisslich-gelb und voluminös. Das Pikrat stellt einen hochgelben, amorphen, compacten Niederschlag dar, welcher schon von kaltem Alkohol und beim Erwärmen auch von Wasser leicht gelöst wird. Mit Kaliumbichromat entsteht eine gelbe, amorphe, in Wasser leicht lösliche Fällung.

2) Das Methylemetoniumhydrochlorat, analog dem vorigen Salz durch Neutralisiren mit Chlorwasserstoffsäure gewonnen. Dasselbe konnte bisher nur amorph gewonnen werden. In wässriger Lösung mit Platinchlorid versetzt, giebt dasselbe einen Niederschlag von

3) Methylemetoniumplatinchlorid. Dieses Salz stellt ein röthlich-gelbes, völlig amorphes, in Wasser unlösliches, leicht aber in verdünntem Alkohol lösliches, nur wenig elektrisches Pulver dar, welches kein hydratisches Wasser enthält. Die relative Leichtigkeit der Gewinnung erlaubte es, dasselbe in zur Analyse genügender Reinheit darzustellen.

I. 0,1944 g der bei 50° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz lieferten beim Glühen: 0,0407 g Pt = 20,93 Proc.

II. 0,2669 g lieferten 0,0559 g Pt = 20,94 Proc.

Diese Werthe führen aber zu dem auch aus der oben aufgestellten Emetinformel für das Methylemetoniumplatinchlorid sich ergebenden Ausdruck:

$$C^{30}H^{40}(CH^3)N^2O^5Cl \cdot HCl + PtCl^4, \text{ denn:}$$

	Berechnet für $\underbrace{C^{30}H^{40}(CH^3)N^2O^5Cl . HCl + PtCl^4}$
Gefunden:	931,3
Platin: 20,935 Proc.	20,86 Proc.

Hinsichtlich der physiologischen Wirkung des Methylemetoniums ergaben die mit dem Sulfat ausgeführten Thierversuche ein den bisher untersuchten Methylderivaten organischer Basen analoges Verhalten.

0,0037 g, einem Frosch subcutan beigebracht, bewirkten schon nach 2 Minuten totale Paralyse des motorischen Systems, genau so wie sie durch Curare hervorgerufen wird. Das Vergiftungsbild unterscheidet sich durch Schärfe und die Schnelligkeit des Verlaufs wesentlich von dem des Emetins.

Zum Zwecke der Gewinnung etwaiger Zersetzungsproducte wurde das Verhalten des Emetins gegen Kaliumhydroxyd, rauchende Salpetersäure und rauchende Salzsäure studirt. Bemerkenswerth ist die aussergewöhnliche, schon oben (pag. 463) erwähnte Widerstandsfähigkeit des Emetins gegen Alkalien.

Weder nach dreizehnstündigem Kochen mit alkoholischem Kali (5,0 Emetin + 10,0 KOH + 100,0 Alkohol), noch nach zwölfstündiger Einwirkung wässrigen Kalis im zugeschmolzenen Rohr bei 170° konnte eine Veränderung der Base beobachtet werden.

Erst bei der trocknen Destillation des Emetins mit Kaliumhydroxyd erhält man charakteristische Zersetzungsproducte. Neben beträchtlichen Mengen von Ammoniak geht ein klares, kaum gelblich gefärbtes Oel über, welches schwerer als Alkohol und darin leicht löslich ist. In Wasser von 20° C. ist dasselbe nur schwer löslich und die Oeltropfen bleiben in jedem Niveau darin stehen, zeigen demnach das gleiche spec. Gew. wie jenes.

Das Oel wurde in Alkohol aufgenommen, die stark alkalische Lösung zunächst mit Salzsäure neutralisirt und dann zur Trockne verdunstet. Der Salzrückstand wurde mit Alkohol extrahirt und die alkoholische Lösung vom ungelöst gebliebenen Salmiak durch Filtration getrennt. Die Lösung ist schwach röthlich gefärbt und zeigt stark blaue Fluorescenz. Auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, hinterbleibt ein Salz, welches mit Kaliumhydroxyd zersetzt, deutlichen Geruch nach Chinolin erkennen lässt und dessen wässrige Lösung mit Pikrinsäure und Platinchlorid Niederschläge giebt.

Der Platinniederschlag ist hellorangegelb gefärbt, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. Die heiss bereitete Lösung hinterlässt beim Verdunsten Nadeln.

Infolge der minimen Ausbeute konnten bisher keine weiteren Anhaltspunkte über die Natur des Oels ermittelt werden, doch dürfte dasselbe, wenn nicht direct als Chinolin, so doch als ein Chinolin angesprochen werden. Im Destillationsrückstand konnten kohlensaures und essigsaures Kali nachgewiesen werden.

Ungleich heftiger ist die Reaction starker Salpetersäure auf das Emetin, als deren Hauptproduct von frühern Beobachtern Oxalsäure constatirt worden ist.

Lässt man Salpetersäure von 1,48 spec. Gew. auf die trockne Base einwirken, so verwandelt sich dieselbe unter starker Erhitzung und Entwicklung von Untersalpetersäure-Dämpfen in einen braunen,

amorphen Körper. Zur Mässigung der Reaction wurde deshalb 1,0 g der Base zunächst mit verdünnter, kalter Salpetersäure verrieben und dann der Mischung nach und nach concentrirte Säure von 1,48 spec. Gew. zugesetzt. Auch jetzt noch ist die Reaction eine energische. Gegen Ende wurde dieselbe durch Erwärmen unterstützt und alsdann die überschüssige Säure abgeraucht.

Das Reactiosproduct besteht aus einem rothbraunen, pulverigen Körper, welcher, mit Wasser aufgenommen, einen sehr intensiven, das ganze Zimmer erfüllenden Moschusgeruch verbreitet. Durch weiteren Wasserzusatz scheidet sich ein brauner, pulvriger Niederschlag ab, der von der klaren, intensiv roth gefärbten Flüssigkeit durch Filtration getrennt wurde. Nach dem Trocknen des Niederschlags zeigte es sich, dass dieser der Träger des Moschusgeruchs ist. Er ist in viel Wasser löslich. Beim Ausschütteln mit Aether geht der Riechstoff in diesen über und bleibt beim Verdunsten desselben als grüngelbes, in Wasser lösliches Oel zurück.

Das schliesslich noch studirte Verhalten des Emetins gegen rauchende Salzsäure führte zur Bestätigung der schon von Reich (l. c.) gemachten Beobachtung seiner absoluten Unveränderlichkeit. Selbst nach mehrstündiger Einwirkung der Säure im zugeschmolzenen Rohr bei 170° wurde nach dem Oeffnen des Rohrs unverändertes Emetin wieder gewonnen. Hierbei darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass ich beim Oeffnen des Rohres das Auftreten geringer Mengen eines mit deutlich grüner Flamme verbrennenden Gases (Methylchlorid?) beobachten konnte.

Schon Eingangs vorliegender Abhandlung wurde auf die botanische Verwandtschaft der Mutterdroguen von Emetin und Chinin hingewiesen. Zur weiteren Begründung der fernerhin des öfteren betonten interessanten Analogie im Verhalten der beiden genannten Alkaloïde fasse ich die aus meinen Untersuchungen sich ergebenden Resultate in folgende Sätze zusammen:

I. Das Emetin besitzt die Molekularformel: $C^{30}H^{40}N^2O^5$ und liefert ein Platindoppelsalz von der Zusammensetzung:

$$C^{30}H^{40}N^2O^5 \cdot 2HCl + PtCl^4.$$

II. Es ist hiernach eine zweisäurige Base, wie das Chinin, und

III. Ein Diamin, und zwar wie das Chinin ein tertiäres Diamin, denn es liefert, nach Addition von Methyl, eine Ammoniumbase, das Methylemetoniumhydrat = $C^{30}H^{40}(CH^3)N^2O^5 \cdot OH$.

IV. Das Emetin ist sehr wahrscheinlich, wie das Chinin, ein Chinolinabkömmling.

V. Die Radix Ipecacuanhae enthält, neben Emetin, Bilineurin oder Cholin = $C^5H^{15}NO^2$.

Ueber das Alkaloïd des indischen Hanfs.

Von E. Jahns in Göttingen.

Die bisher ausgeführten Untersuchungen über die Bestandtheile des indischen Hanfs haben zweifellos ergeben, dass diese Pflanze ein Alkaloïd enthält, welches zwar im Verhältniss zu den übrigen wirksamen Bestandtheilen nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, seiner physiologischen Wirkung wegen aber immerhin einiges Interesse beansprucht. Anfangs für identisch mit Nicotin gehalten, wurde es später als verschieden von diesem erkannt und als „Cannabinin" und „Tetano-Cannabin" bezeichnet. Ob hier wirklich ein dem Hanf eigenthümliches Alkaloïd vorlag, geht aus den einschlägigen Arbeiten nicht hervor, da genauere Angaben über die Eigenschaften fehlen und ebensowenig die Zusammensetzung ermittelt ist.

Bei einer Nachprüfung der vorhandenen Angaben, auf welche ich unten zurückkommen werde, hat sich ergeben, dass das angeblich neue Alkaloïd des indischen Hanfs nichts anderes ist als Cholin. Zur Gewinnung wurde der mit heissem Wasser bereitete Auszug des Krautes zum Extract eingedampft, dieses wiederholt mit Alkohol ausgezogen und die so erhaltene, vom Ungelösten abgegossene Flüssigkeit bis zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand ward mit Wasser verdünnt, die Lösung mit neutralem Bleiacetat gefällt, filtrirt und aus dem Filtrate das überschüssige Blei durch Natriumphosphat ausgefällt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Kalium-Quecksilberjodid gefällt. Das Reagens darf kein überschüssiges Jodkalium enthalten, muss vielmehr heiss mit Quecksilberjodid gesättigt sein. Ferner empfiehlt es sich, das Cholin-Quecksilberjodid aus der neutralen Lösung zu fällen, da es auf diese Weise reiner und doch ebenso vollständig abgeschieden wird, wie aus der angesäuerten Flüssigkeit.

Man kann das angegebene Verfahren auch derart modificiren, dass man von dem alkoholischen Extracte des Krautes, dem Extr.

Cannab. ind. der Ph. Germ., ausgeht. Dieses wird mit heissem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit durch Fällung mit neutralem Bleiacetat gereinigt und dann in der beschriebenen Weise weiter verarbeitet.

Das Cholin-Quecksilberjodid bildet einen gelben, krystallinischen Niederschlag, löslich in Jodkalium, nur wenig in heissem Wasser. Aus den heiss gesättigten Lösungen scheidet es sich in wohl ausgebildeten mikroskopischen Krystallen aus, die das Ansehen von Octaëdern haben. Enthielt die Lösung jedoch reichlich Jodkalium, so erhält man etwas heller gefärbte feine Nadeln, die aber schon beim Auswaschen zersetzt werden und in die erstgenannte Form übergehen, wobei sie sich dunkler gelb färben. Aus diesem Doppelsalze wurde das Cholin in bekannter Weise isolirt, nach dem Verfahren, welches Schmiedeberg und Koppe in ihrer Arbeit über Muskarin (Leipzig 1869) ausführlich beschrieben haben. Zu empfehlen ist hierbei die geringe Abänderung, das Doppelsalz mit Schwefelwasserstoff und kohlensaurem Baryt zu zersetzen anstatt mit Aetzbaryt, um die überflüssige Bildung von Schwefelbaryum zu vermeiden. Die Zersetzung geht sehr glatt vor sich und die Flüssigkeit bleibt stets neutral, was bei alkaliempfindlichen Pflanzenbasen von Vortheil ist.

Das Cholin wurde als Gemenge der freien Base mit dem Carbonat in Form eines stark alkalisch reagirenden Syrups erhalten, der beim Erhitzen sowohl für sich wie mit Aetzalkalien Trimethylamin entwickelte. Das charakteristische Platindoppelsalz krystallisirte beim langsamen Verdunsten seiner wässrigen Lösung in orangerothen monoklinen Tafeln, die oft übereinander geschoben erscheinen. Im Aeussern stimmten diese Krystalle mit denen der gleichen Verbindung überein, welche ich aus Bockshornsamen [1] dargestellt hatte. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

0,5325 Substanz gaben 0,3822 CO^2 und 0,231 H^2O.
0,4975 - - 0,158 Platin.

	Gefunden	Berechnet für $(C^5H^{14}NOCl)^2PtCl^4$
C	19,56	19,48 Proc.
H	4,8	4,55 -
Pt	31,75	31,63 -

1) Berichte d. chem. Gesellsch. 18 (1885), 2520.

Der Gehalt des indischen Hanfs an Cholin scheint erheblichen Schwankungen unterworfen zu sein. Die höchste Ausbeute betrug etwa 0,1 Proc., bei einer andern Sorte der Droge wurde dagegen kaum die Hälfte erhalten. In geringer Menge findet es sich auch in dem käuflichen Cannabin. tannic., wenigstens konnte ich es in dem mir grade vorliegenden Merck'schen Originalpräparate nachweisen. Flückiger [1] erhielt ebenfalls aus diesem Präparate durch Eintrocknen mit Kalkmilch und Ausziehen mit Alkohol eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, die Alkaloïd-Reactionen gab. Diese Beobachtung ist auf den Cholingehalt zurückzuführen.

Ausser dem Cholin war ein anderes Alkaloïd im indischen Hanf mit Sicherheit nicht nachzuweisen, wenigstens gelang dies nicht bei dem zur Untersuchung verwandten Kraute, von dem 5 kg verarbeitet wurden. Der Hanf enthält allerdings noch Körper, welche mit einigen Alkaloïd-Reagentien Fällungen geben, dieselben scheinen aber nicht den ausgesprochenen Charakter von Basen zu besitzen. Ich glaube deshalb, dass bei den früheren Arbeiten meist unreines Cholin vorgelegen hat, je nach der angewandten Methode aber auch Zersetzungsproducte desselben oder anderer Bestandtheile des Krautes erhalten sein können.

Preobraschensky [2] glaubte im Hanf Nicotin gefunden zu haben, das er durch Destillation des salzsauren Auszugs von Haschisch mit Soda erhielt. Dragendorff vermuthet, dass das untersuchte Material Tabak enthalten habe, und auch Siebold und Bradbury [3] neigen derselben Ansicht zu. Sie erhielten aus 10 Pfund Kraut durch Destillation mit Aetznatron 0,12 g einer öligen Base, die sie verschieden vom Nicotin fanden und Cannabinin nannten, übrigens nicht näher charakterisirt haben. Bei dieser Art der Darstellung ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass flüchtige basische Zersetzungsproducte erhalten wurden, die nicht als ursprüngliche Bestandtheile anzusehen waren und denen durch anhaftendes ätherisches Oel ein narkotischer Geruch eigenthümlich war. Jedenfalls enthielt das Destillat Trimethylamin, von der Zersetzung des Cholins durch Aetznatron herrührend.

1) Pharmakognosie 2. Aufl. S. 712.
2) Jahresb. f. Pharm. 1876, 98.
3) Pharm. Journ. Transact. (1881) Ser. III. 12, 326.

M. Hay[1] vermeidet die Destillation und fällt mit Phosphorwolframsäure. Das erhaltene Alkaloïd soll farblose Krystalle bilden, sich leicht in Wasser, schwer in Aether lösen und, Fröschen in die Haut gespritzt, tetanisirend wirken. Er nennt die Base deshalb „Tetano-Cannabin". Seine Angaben lassen sich, abgesehen von der angeblichen Krystallisationsfähigkeit, recht wohl auf Cholin beziehen, denn dieses wirkt, wie Brieger[2] gezeigt hat, schon in geringer Dosis auf Frösche lähmend, während es bei Warmblütern grösserer hypodermatischer Gaben bedarf, um die muskarinartigen Vergiftungserscheinungen, welche sich durch Speichelfluss einleiten, hervorzurufen. Brieger normirt die tödtliche Dosis für 1 kg Kaninchen auf 0,5 salzsaures Cholin. Böhm[3] constatirte ebenfalls dessen giftige Wirkung. Eine Katze wurde durch 0,5 salzsaures Cholin innerhalb 5 Minuten getödtet. Die dürftige Charakterisirung des „Tetano-Cannabins" und der Mangel an analytischen Daten erschweren im übrigen die Vergleichung und Identificirung mit dem Cholin. Da dieses in Aether nur spurenweise löslich ist, konnte Hay, der sein Alkaloïd mit Hülfe desselben gewann, auch nur eine sehr geringe Menge erhalten.

Die Mittheilung von Denzel[4] bringt über den vorliegenden Gegenstand nichts wesentlich neues.

Warden und Waddell[5] konnten keine Spur des Hay'schen Alkaloïds auffinden. Sie schüttelten den geeignet vorbereiteten Hanfauszug nach Zusatz von Soda mit Aether aus und constatirten, dass dieser keinen Körper aufnahm, welcher einer Katze in den Schenkel injicirt lähmend wirkte. Dieses negative Resultat war vorauszusehen, da die Spur Cholin, welche der Aether aufnahm, bei einer Katze ganz sicher ohne Wirkung war. Die Erfolglosigkeit dieses physiologischen Versuchs berechtigt daher keineswegs zu dem Schlusse, den Warden und Waddell daraus ziehen. Sie würden ohne Zweifel die Existenz eines Alkaloïds im Hanf erkannt haben, wenn sie eine geeignetere Methode der Darstellung eingeschlagen und mit einem der bekannten Alkaloïd-Reagentien geprüft hätten.

---

1) Pharm. Journ. Transact. (1883) Ser. III. 14, 993.
2) Untersuchungen über Ptomaïne (Berlin 1885) I, 39 und III, 17.
3) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. (1885) 19, 87.
4) Pharm. Centralh. (1885) 26, 540.
5) Pharm. Journ. Transact. (1885) Ser. III. 15, 574.

Neben den anderen, zum Theil energisch wirkenden Bestandtheilen des Hanfs und der daraus dargestellten, arzneilich verwandten Präparate dürfte das Cholin als ein verhältnissmässig harmloser Körper erscheinen, und wenn bei einigen jener Präparate hervorgehoben wird, dass sie frei seien von dem giftig wirkenden Tetanin, so wird auf diesen Umstand kein all zu grosses Gewicht zu legen sein.

Das Cholin ist ein im Pflanzenreich verbreiteter Körper und entsteht wohl meist aus den nach Hoppe-Seyler in allen entwicklungsfähigen und in der Entwickelung begriffenen Zellen enthaltenen Lecithinen. Nachgewiesen wurde das Vorkommen von Cholin im Fliegenschwamm (Harnack), in Boletus luridus, Amanita pantherina und Helvella esculenta (Böhm) und von demselben Forscher in den Buchnüssen und im Baumwollsamen, im Hopfen und daher auch im Bier (Griess, Harrow), im Bilsenkraut und in der Belladonna (Kunz). Ferner fand ich es im Bockshornsamen, in den Erdnüssen, im Hanfsamen und in den Linsen. Ohne Zweifel wird es sich noch in einer Reihe anderer Pflanzen nachweisen lassen, doch ist zu beachten, dass sich Cholin auch während der Untersuchung selbst aus ursprünglich vorhandenem Lecithin bilden kann, wenn dieses der Einwirkung verdünnter Säuren ausgesetzt wird.

Die Morphinbestimmung des Opiums und seiner Präparate.

Von O. Schlickum.

(Schluss.)

Nach Veröffentlichung meines Aufsatzes über die Opiumprüfung im ersten Januarhefte dieses Jahres erübrigt noch die Mittheilung der analytischen Belege, die meinen Angaben zu Grunde liegen. Ich habe sie in tabellarische Form gebracht, zur besseren Uebersichtlichkeit und zum Vergleiche. Auch möchte ich erwähnen, dass nur diejenigen Analysen herangezogen wurden, welche, weil mit dem gleichen Materiale angestellt, einen Vergleich der verschiedenen Methoden nach Menge und Reinheit des ausgeschiedenen Morphins erlauben. Die übrigen Untersuchungen, und zwar nicht von geringer Zahl, welche vereinzelt an gewissen Opiumsorten und -Präparaten ausgeführt wurden, theils ungenügende Resultate ergeben haben, wurden hier weggelassen.

I. Gepulvertes Opium.

Prüfungsmethode	Menge des ausgeschiedenen Morphins in Procenten des angewendeten Opiums: aus Opium A	aus Opium B	aus Opium C	Eigenschaften des ausgeschiedenen Morphins
I. Nach Pharm. Germ II.				Farblose, wohlausgebildete Nadeln, nicht vollständig löslich in Kalkwasser, mit Narcotin (3—4 %), mit Calciummeconat bei a) 5—6 %, bei b) bis 10 %.
a) nach 12stündigem Stehen und häufigem Schütteln	6,90 7,45	10,50 10,75	12,45	
b) nach 24 Stunden	7,71 7,65	— —	—	
II. Modificirte Methode der Pharm.				
1. Das Opiumpulver wurde vor der Extraction auf dem Filter mit Aether übergossen;				Farblose, wohlausgebildete Nadeln, nicht vollständig löslich in Kalkwasser, mit Narcotin (3 %), mit Calciummeconat (5—7 %, bei b) bis 10 %).
a) nach 12 Stunden	7,43	—	—	
b) nach 24 Stunden	7,70	—	—	
2. Das Opiumpulver wurde vor der Extraction mit Aether zweimal macerirt; nach 12 Stunden	7,6	—	—	
3. Der Opiumauszug wurde zunächst zweimal mit $^1/_3$ Vol. Aether ausgeschüttelt, dann nach Ph. G.				Farblose Nadeln, nicht völlig löslich in Kalkwasser, ohne Narcotin, mit Calciummeconat (5 resp. 10 %).
a) nach 12 Stunden	6,82 6,88	—	—	
b) nach 24 Stunden	7,04 —	—	—	
III. Nach Ph. Germ., aber mit Weglassung des Weingeistes und Verdoppelung der Aethermenge,				Gelbliches, lockeres krystallinisches Pulver, in Kalkwasser bis auf einen geringen Rückstand löslich, fast ohne Narcotin, mit wenig Calciummeconat (2, bei b) 6 %).
a) nach 12 Stunden	7,05	—	—	
b) nach 24 Stunden	7,32	—	—	

Methode	I	II	III	Beschaffenheit
IV. Kalk-Methode.				
1. Extraction mittelst Kalk; Zusatz von Weingeist und Aether zum Auszug, wie nach Ph. G., dann Zusatz von Chlorammonium, nach 12 Stunden	6,70	—	—	Gelblichweisse Kryställchen, in Kalkwasser mit geringem Rückstande löslich, frei von Narcotin, mit Calciummeconat (5 %).
2. Wie bei 1., aber ohne den Weingeistzusatz, nach 4 Stunden	7,30	—	—	
3. Der Kalkauszug wurde nach dem Zusatze des Weingeistes ($^1/_4$ Th.) filtrirt, dann mit Aether und Chlorammonium versetzt,				Gelblichweisse Kryställchen, vollständig löslich in Kalkwasser, frei von Narcotin. frei von Calciummeconat.
a) nach 12 Stunden	7,05 6,75	—	—	
b) nach 24 Stunden	7,30 7,00	—	—	
4. Wie vorhin, aber der Weingeist wurde aus dem Filtrate durch Kochen entfernt, darauf Zusatz des Aethers und Chlorammoniums a) nach 12 Stunden, b) nach 24 Stunden	7,25 7,30	—	13,75	
V. Dieterich's Methode.				
50 g Auszug mit 2 ccm Normal-Ammoniak versetzt, sofort filtrirt; 42,2 g Filtrat mit 4 ccm Normal-Ammoniak versetzt;				Grauweisses, krystallinisches Pulver, klar und vollständig löslich in Kalkwasser, frei von Narcotin,
a) nach 6 Stunden	7,21 7,10 7,50	11,70 11,60	13,88	a) frei von Calciummeconat,
b) nach 12 Stunden	7,25 7,80 8,05	11,85 11,80	—	b) mit Meconat (4—10 %).
VI. Schlickum's Methode.				
1. 24 g wässeriger Opiumauszug mit 5 Tropfen Ammoniak und 12 g Weingeist zur Hälfte verkocht und mit Wasser ergänzt; das Filtrat mit 5 g Aether und 0,5 g Ammoniak versetzt,				Gelbliches, krystallinisches Pulver, klar (mit schwach gelblicher Farbe) und vollständig löslich in Kalkwasser, frei von Narcotin, frei von Calciummeconat (die Ausscheidung b) bei 1. zeigte etwas — 1 bis 2 % — Meconat).
a) nach 5 Stunden	7,35 7,20	— —	13,25	
b) nach 12 Stunden	7,50 7,28	— —	13,34	
2. Ebenso, aber unter Verkochung eines Auszugs mittelst gleich. Theil. Wasser u. Spir. dilut. nach 5 Stunden, nach 12 Stunden	7,50 7,40	11,35 11,55	13,30	

II. Opiumextract.

Prüfungsmethode	Menge des Morphins in Procent. d. Extractes		Eigenschaften des ausgeschiedenen Morphins
	aus Opium A	aus Opium B	
I. Nach Pharm. Germ. II.			Farblose, wohl ausgebildete Nadeln, nicht vollständig löslich in Kalkwasser, mit Calciummeconat (bei a) 3 % des Morphins, bei b) bis 6 %), mit Narcotin.
a) Nach 12 Stunden	14,3	19,0	
b) nach 24 Stunden	14,8	19,6	
II. Modificirte Methode der Ph. Germ. II. Die Extractlösung wurde mit der Hälfte Weingeist versetzt, filtrirt, dann mit Aether zweimal ausgeschüttelt, schliesslich mit dem Ammoniak versetzt.			Bräunlichgelbes, krystallinisches Pulver, mit gelblicher Farbe völlig löslich in Kalkwasser, frei von Narcotin und Meconat, bei b) etwas Meconat.
a) Nach 8 Stunden	15,2	20,3	
b) nach 20 Stunden	15,5	20,6	
III. Kalk-Methode.			
1. Die mit Kalkhydrat versetzte wässerige Extractlösung wurde filtrirt, dann mit Aether und Chlorammonium versetzt; nach 6 Stunden	18,6	—	Bräunlichgelbes, krystallinisches Pulver, nur theilweise löslich in Kalkwasser, mit vielem Calciummeconat (20 % des Morphins), ohne Narcotin.
2. Die das Kalkhydrat enthaltende Extractlösung wurde mit der Hälfte Weingeist versetzt, das Filtrat alsdann mit Aether und Chlorammonium;			Gelblichweisses, krystallinisches Pulver, völlig und klar löslich in Kalkwasser, ohne Narcotin, ohne Calciummeconat.
a) nach 6 Stunden	11,5 12,9	19,1	
b) nach 12 Stunden	14,5 14,7	20,0	
3. Die mit Kalkhydrat und der Hälfte Weingeist versetzte Extractlösung wurde filtrirt, mit Chlorammonium vermischt, zur Hälfte eingekocht, wieder aufgedünnt und mit Aether und Ammoniak versetzt.			Gelbliches, krystallinisches Pulver, vollständig und klar mit gelblicher Farbe in Kalkwasser löslich, frei von Narcotin, frei von Calciummeconat (in b) Spuren des letzteren!).
a) Nach 6 Stunden	15,6	20,4	
b) nach 24 Stunden	15,8	20,5	

IV. Dieterich's Methode. 20 g Extractlösung mit 1 ccm Normal-Ammoniak versetzt; 15 g Filtrat mit 5 g Aether und 2 ccm Normal-Ammoniak vermischt.			Gelbliches, krystallinisches Pulver, a) völlig löslich in Kalkwasser, b) nahezu völlig löslich, ohne Narcotin,
a) Nach 6 Stunden	15,2	18,7*	a) ohne Calciummeconat,
b) nach 24 Stunden	15,7	19,0	b) mit Meconat (6 %).
V. Schlickum's Methode. 15 g der aus halb Wasser, halb Spir. dil. bestehenden Extractlösung, mit 7 g Weingeist und 0,3 g Ammoniak zur Hälfte eingekocht, auf 15 g aufgedünnt und mit 5 g Aether und 0,5 g Ammoniak versetzt.			Gelbliches, krystallinisches Pulver, klar und vollständig löslich in Kalkwasser, ohne Narcotin, ohne Calciummeconat.
a) Nach 6 Stunden } b) nach 12 Stunden }	15,1	20,8	

*) Hier hat ein kleiner Verlust an Morphin stattgefunden, das dem Narcotin bei der ersten Fällung durch einen etwas grösseren Ammoniakzusatz sich beigemischt hatte und darin auch nachgewiesen wurde.

III. Opiumtinctur.

Prüfungsmethode	Menge des Morphins in Procenten der Tinctur			Eigenschaften des ausgeschiedenen Morphins
	aus Opium A	aus Opium B	aus Opium C	
I. Nach Pharm. Germ. II.				
a) Nach 12 Stunden	0,565	1,010	1,025	Weissliche Nadeln, nahezu völlig löslich in Kalkwasser,
b) nach 24 Stunden	0,572	—	—	
II. Modificirte Methode der Ph. Germ. 1. 20 g zweimal ausgeschüttelt mit je 10 g Aether, dann mit 5 g Aether und 0,5 g Ammoniak versetzt.				mit sehr wenig Narcotin, a) frei von Calciummeconat,
a) Nach 12 Stunden	0,715	—	1,075	b) mit wenig Meconat (1 %).
b) nach 24 Stunden	0,722	—	—	

Prüfungsmethode	Menge des Morphins in Procenten der Tinctur			Eigenschaften des ausgeschiedenen Morphins
	aus Opium A	aus Opium B	aus Opium C	
2. 20 g abgekocht und mit Wasser ergänzt, dann filtrirt, zweimal mit je 5 g Aether ausgeschüttelt, nachher mit Aether und 0,5 Ammoniak versetzt.	—	1,30	—	Bräunliche Kryställchen, nicht vollständig löslich in Kalkwasser.
III. Kalk-Methode. 25 g mit 0,25 g Kalk versetzt; 20,0 g Filtrat mit 5 g Aether und 0,5 Chlorammonium versetzt.				Weisse, ansehnliche Nadeln, völlig und klar löslich in Kalkwasser, frei von Narcotin und Meconat.
a) Nach 6 Stunden	0,519	1,105	—	
b) nach 24 Stunden	—	1,125	—	
IV. Dieterich's Methode. 25 g eingedampft auf ein Drittel und mit Wasser ergänzt, darauf mit 1 ccm Normal-Ammoniak versetzt; 21,1 g des Filtrats mit 5 g Aether und 2 ccm Normal-Ammoniak versetzt.				Gelbliches, krystallinisches Pulver, völlig löslich in Kalkwasser, ohne Narcotin und Meconat. (b mit 1 % Meconat).
a) Nach 6 Stunden	0,730	1,175 1,150	1,310 *	
b) nach 24 Stunden	0,737	1,186 1,160	—	
V. Schlickum's Methode. 25 g nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak eingedampft zur Hälfte, mit Wasser ergänzt; 20 g Filtrat mit 5 g Aether und 0,5 g Ammoniak versetzt.				Gelbliches, krystallinisches Pulver, völlig und klar löslich in Kalkwasser, ohne Narcotin und Meconat.
Nach 6 Stunden / nach 12 Stunden	0,740 0,750	1,150 1,125	1,290	

*) Bei Anwendung von 1,4 ccm Normal-Ammoniak zur Fällung des Narcotins wurden nur 1,120 % Morphin ausgeschieden: das Narcotin zeigte einen deutlichen Gehalt an Morphin. (Bei Anwendung von nur 1 ccm Normal-Ammoniak zeigte das ausgeschiedene Narcotin keinen Morphingehalt.)

Es gelangten vorzugsweise zwei Opiumsorten zur Untersuchung, eine geringwerthige, mit A bezeichnete, und eine von mittlerer Güte, mit B bezeichnet. Beide dienten auch zur Darstellung von Extract und Tinctur. Ausserdem noch eine bessere Qualität, mit C bezeichnet, aus welcher ebenfalls Tinctur bereitet wurde.

Da meine erste Aufgabe dahin zielte, festzustellen, nach welchen Prüfungsmethoden überhaupt ein reines Morphin gewonnen würde, habe ich die bekannteren Methoden geprüft und ausserdem noch mannichfache Variationen ausgeführt. Durchmustert man die in der letzten Colonne angegebenen Eigenschaften des ausgeschiedenen Morphins, so findet man ohne Mühe, dass die wässerigen Opiumauszüge, wie auch das Extract mehr oder weniger mit Calciummeconat beladen sind; dass letzteres der Tinctur jedoch nahezu fehlt. Je mehr Weingeist dem wässerigen Auszuge beigegeben wird, um so stärker fällt das Meconat nieder; ebenfalls, je länger die Mischung bei Seite gesetzt wird. Aus weingeistfreier Mischung beginnt die Ausscheidung des Calciummeconats erst nach 6 Stunden, erfolgt hauptsächlich erst nach 12 Stunden; aus weingeisthaltiger Mischung schon innerhalb der ersten 12 Stunden in sehr merklicher Quantität. Man kann den meconsauren Kalk unter dem Mikroskop sehr leicht von dem Morphin unterscheiden und die sandigen Körnchen des ersteren zwischen die rhombischen Prismen resp. Tafeln des letzteren eingestreut finden. Das Calciummeconat wurde auch bei der Dieterich'schen Probe stets gefunden, wenn die Mischung länger als 6 Stunden stehen blieb; das innerhalb der ersten 6 Stunden abgeschiedene Morphin fand sich aber jedesmal frei davon. Bei meiner Methode konnte jedoch die Mischung 12 Stunden ohne Gefahr einer Verunreinigung stehen bleiben, wenn das Opium nach Art der Tinctur ausgezogen worden war. Die Menge des meconsauren Kalks wurde aus der Aschenmenge des Morphins berechnet. Da das Meconat als normales Salz gefunden wurde ($CaC^7H^2O^7 + H^2O$), dessen Molekulargewicht 256 ist, berechnet sich seine Quantität aus dem als Asche restirenden kohlensauren Kalk ($CaCO^3 = 100$) durch Multiplication mit 2,56.

Der Nachweis des Meconats wurde in der salzsauren Lösung des gewonnenen Morphins durch die starke Röthung bei Zusatz von etwas Eisenchlorid geführt.

Während der meconsaure Kalk vorzugsweise in den wässerigen, wenig in den weingeistigen Opiumauszügen gefunden wurde, verhält es sich mit der Beimischung des Narcotins umgekehrt, da dasselbe in viel erheblicherer Menge in der Tinctur angetroffen wird, als im Extracte und wässerigen Auszuge. Wird bei letzterem Kalk zugefügt, so findet sich gar kein Narcotin im Filtrate; ein Weingeistzusatz beim Extrahiren des Opiums bringt aber auch trotz des Kalks Narcotin in Lösung. Um das Narcotin zu entfernen, dient Behandlung mit Aether. Da lehren nun die Versuche, dass eine Maceration des Opiumpulvers mit Aether weniger zum Ziele führt, als wie ein zweimaliges Ausschütteln des wässerigen Auszugs mit der halben Menge Aethers. Eine sehr befriedigende Enfernung des Narcotins erreichen die Methoden Dieterichs und die meinige. Jene scheidet das Narcotin durch eine genau bestimmte Menge Ammoniak aus; wird jedoch die Ammoniakmenge vermehrt, so fällt das Narcotin morphinhaltig aus. Meine Methode stützt sich auf die Wiederauflösung ausgeschiedenen Morphins beim Erhitzen mit Weingeist mittelst Zerlegung des entstandenen Ammoniaksalzes, wohingegen Narcotin, dem diese Fähigkeit abgeht, ausgeschieden bleibt. Dasselbe gilt von der amorphen basischen Materie, die sich dem aus rein wässerigen Auszügen ausscheidenden Morphin beimengt. Ganz reines Morphin löst sich klar und vollständig in der hundertfachen Menge Kalkwasser auf. Enthält es aber Calciumcarbonat, Narcotin oder die armorphe Materie, so findet keine vollständige Lösung statt, da diese genannten Stoffe zurückbleiben. Daher ist die Vollständigkeit der Lösung in Kalkwasser ein Kriterium der Reinheit des Morphins.

Was nun die zweite Frage, die Menge des ausgeschiedenen Morphins betrifft, so lehrt die Vergleichung, dass nur bei Abwesenheit von Weingeist die höchsten Werthe erhalten werden. Daher ist letzterer principiell fernzuhalten resp. zu entfernen. Zu den befriedigendsten Analysen zählen, sowohl nach Qualität, wie nach Quantität des Morphins, meine und Dieterich's Methode. Bei der letzteren stellen sich die Werthe im Allgemeinen etwas höher heraus, da ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filterchen zur Awendung gelangt, welches nach der Filtration infolge des unzureichenden Auswaschens stets etwas schwerer zurückbleibt. Ich verwende zwei gleichschwere und möglichst gleichgrosse Filter, die in einander gesteckt werden und deren äusseres später

als Tara des inneren dient; hierbei schadet eine stattgefundene Gewichtszunahme nichts.

Ein Vergleich meiner Methode mit der Dieterich'schen führt mich also zu dem Schlusse, dass nach beiden ein richtiges Resultat gewonnen wird, sobald man die Methoden nach Vorschrift ausführt. Bei der Dieterich'schen Methode ist die Hauptbedingung, den Ammoniakzusatz zur Ausfällung des Narcotins nicht grösser zu nehmen als vorgeschrieben d. i. durch zahlreiche Versuche Herrn Dieterich's für die unter seinen Händen befindliche Opiumsorten ermittelt ist; — aber ihn auch nicht kleiner zu nehmen! Im letzteren Falle verbleibt ein Theil des Narcotins in Lösung und mischt sich dem später ausgefällten Morphin bei; im ersteren Falle tritt ein Morphinverlust ein. Ein einfacher Versuch lehrt dies, wie auch die Resultate Dieterich's selber, der bei Mehranwendung von Ammoniak geringere Morphinausbeuten erhielt. Der Opiumauszug scheidet beim Neutralisiren durch Normal-Ammoniak einen Niederschlag aus, welcher nach hinlänglichem Auswaschen mit Wasser keine Reaction auf Morphin zeigt, also frei von demselben ist. Fügt man Normal-Ammoniak zum Filtrate, so erfolgt sofort eine neue Trübung; dieser Niederschlag ist amorph und enthält Morphin, denn nach hinreichendem Auswaschen zeigt er alle bekannten Morphinreactionen. Die Hauptmenge des Morphins scheidet sich jedoch in der That erst nach einigen Stunden krystallinisch ab. In einer 1 procentigen Lösung von Morphinum hydrochloricum ruft 1 Tropfen Ammoniakliquor nicht sofort eine Ausscheidung von Morphin hervor; dasselbe krystallisirt oft aber schon nach wenigen Minuten in schönen Nadeln aus. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens suche ich in der erwähnten amorphen Materie des Opiumauszugs, deren Ausscheidung von Morphin begleitet wird. Ein Aetherzusatz wirkt nun zwar wieder lösend darauf ein.

Die Schwierigkeiten meiner Methode liegen in der Art des Einkochens und der Filtration des mit Wasser verdünnten Rückstandes. Beim Verkochen des Weingeistes ist in erster Linie darauf Bedacht zu nehmen, dass derselbe vollständig entfernt werde. Ich

habe ein Einkochen bis zur Hälfte vorgeschrieben, da meine Versuche mir dies für genügend erscheinen liessen. Um alsdann sämmtlichen Weingeist entfernt zu haben, benöthigt sich aber ein wirkliches Sieden der Flüssigkeit. Bei langsamem Eindampfen in mässiger Wärme ist der Weingeist noch nicht vollständig verflüchtigt, wenn man die Flüssigkeit zur Hälfte eingeengt hat. In diesem Falle wäre das Eindampfen bis zum Drittel oder Viertel des ursprünglichen Gewichtes fortzuführen. Der Rückstand muss neutral reagiren (nicht mehr alkalisch), was auch der Fall ist, wenn richtig operirt d. i. flott verkocht ist. Nur bei einem grösseren Zusatze von Ammoniak (d. i. wenn der Opiumauszug starke alkalische Reaction zeigt) verbleibt diese Reaction dem Rückstande; in solchem Falle wäre noch etwas Weingeist beizufügen und dieser abermals fortzukochen.

> Keinesfalls darf der eingekochte Rückstand alkalisch reagiren, da in diesem Falle ein Morphinverlust unausbleiblich ist.

Noch in letzterer Zeit stellte ich einige vergleichende Versuche an, um über den Punkt des Einkochens Aufklärung zu erhalten. Die nämliche Opiumtinctur ergab mir:

a) bei flottem Einkochen im Kölbchen über der Flamme von 25 g auf 12,5 g . . . . 0,302 g Morphin,

b) bei Eindampfen im vollen Wasserbade von 25 g auf 12,5 g 0,302 g Morphin,

c) beim Eindampfen von 25 g auf 6 g . . . 0,300 g Morphin.

Ich habe bei meinen Untersuchungen stets im geräumigen Kölbchen über der Flamme eingekocht, wobei weder ein Verlust durch Verspritzen eintreten kann, noch eine zu lange Einwirkung des Alkalis auf das Morphin stattfindet.

Sodann ist darauf zu achten, dass der mit Wasser aufs ursprüngliche Gewicht ergänzte Opiumauszug resp. Tinctur vollständig klar filtrire und auch nach der Filtration sich nicht mehr trübe. Da er sich etwas schwierig klärt, ist es am besten, ihn vor der Filtration eine oder mehrere Stunden in verschlossener Flasche absetzen zu lassen. Alsdann filtrirt er klar und trübt sich nachträglich nicht mehr. Diese nicht selten vorkommende nachherige Ausscheidung

harziger Theile verunreinigt das Morphin. Bei meinen Versuchen habe ich dadurch zuweilen ein Morphin gewonnen, dessen Lösung in Kalkwasser braune Flöckchen absetzte. Bei der Titration dieses Morphins stellten sich denn auch 4 — 5 Procente Verunreinigungen heraus. Aus völlig geklärtem Filtrate gewann ich aber stets ein Morphin, welches sich vollständig und klar in Kalkwasser löste und bei der Titration sich als 100procentig erwies.

So mag denn ein Jeder sich seine Methode wählen, und bin ich weit davon entfernt, der Dieterich'schen Methode ihre grosse Genauigkeit abzusprechen. Die Sicherheit des Resultats garantirt aber meine Methode zufolge des Prüfungsganges in einfachster Weise und schützt vor Zufälligkeiten durchaus. Ausserdem erwächst nur beim Opium und seinem Extracte eine Vermehrung der Arbeit; bei der Tinctur, dem doch häufigst gebrauchten und wichtigsten Opiumpräparate findet aber durchaus keine Vermehrung der Arbeit statt.

Zum Schlusse lege ich noch Verwahrung ein gegen den Anschein, die Dieterich'sche Methode verbessert haben zu wollen. Ich habe eben eine andere, auf neuer Thatsache (Zersetzung der Ammoniaksalze durch Morphin in weingeisthaltiger Flüssigkeit) gegründete, der Theorie und Praxis nach richtige Methode in Vorschlag gebracht, welche, ohne sich zu stützen auf eine empirische Durchschnittsermittelung und statistische Normativzahlen, es erlaubt, unabhängig von allen Zufälligkeiten zu einem richtigen Resultate zu gelangen.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Ueber Adeps suillus. — Die Pharmakopöe verlangt ein völlig säurefreies Fett; wiederholte Prüfungen haben die schon früher gemachte Beobachtung, dass ein solches nicht zu erzielen ist, bestätigt. Bei Bestimmung des Säuregehalts unmittelbar nach dem Auslassen des Fettes verbrauchte 1 g Fett 0,10—0,15 ccm Zehntel-Normalkalilauge zur Neutralisation, entsprechend einem Gehalte von 0,00282—0,00423 Proc. freier Säure, als Oelsäure berechnet. Der Schmelzpunkt der untersuchten Fette lag zwischen 36 und 38°, während das specif. Gewicht 0,934—0,938 betrug. (*Aus Helfenberger Annalen 1886.*)

Ueber die Verwendbarkeit der Magnesia usta bei der maasanalytischen Bestimmung der Blausäure im Bittermandelwasser. — Die von der Pharmakopöe aufgenommene Vielhaber'sche Methode zur Bestimmung der Blausäure im Bittermandelwasser wird nach dem Vorschlage von Mylius häufig dahin abgeändert, dass statt des vorgeschriebenen Magnesium pultiforme eine Anreibung von Magnesia usta mit Wasser angewandt wird. Mylius sagt: „Das Reagens Magnesium hydricum pultiforme ist für die Blausäuretitrirung ganz überflüssig; vielmehr kann man sich ebenso gut einer Anreibung von Magnesia usta bedienen (deutscher, nicht englischer). Man reibe 2 g chlorfreie Magnesia usta mit 50 g Wasser an und verwende von diesem Brei, der um so besser ist, je älter er wird, für jede Titrirung 3 g“.

Nach C. Schacht machen gewisse Sorten Magnesia usta diese äusserst bequeme Abänderung für die Praxis unbrauchbar. Die Pharmakopöe verlangt von der Magnesia usta, dass die mit Hülfe von Essigsäure bewirkte wässerige Lösung, mit Salpetersäure angesäuert, durch Baryumnitrat nicht, durch Silbernitrat nach 2 Minuten nur opalisirend getrübt wird; sie darf also eine ganz geringe Spur von Chlor enthalten. Eine kürzlich erhaltene Probe von Magnesia usta hielt die Forderungen der Pharmakopöe gut aus, war aber zur Titrirung des Bittermandelwassers nicht zu verwenden, weil dieselbe Schwefel, vielleicht als Magnesiumoxysulfuret (durch Baryumnitrat wurde keine Trübung erhalten), enthielt. Diese Magnesia, mit der Silberlösung zusammengebracht, bewirkte nach ganz kurzer Zeit einen tiefschwarzen Niederschlag von Schwefelsilber. Wird eine solche Magnesia usta mit Salzsäure und Brom behandelt, so lässt sich im Filtrat deutlich Schwefelsäure nachweisen. Durch blosses Auskochen wird der Schwefelgehalt der Magnesia usta nicht entfernt. (*Apotheker-Zeitung Nr. 34.*)

Ueber Jodoformätherlösungen. — Es ist eine bekannte Thatsache, dass eine Lösung von Jodoform in Aether sehr bald eine dunkle, im Verlaufe der Zeit intensiver werdende Färbung, von freiem Jod herrührend, annimmt. Nach Hebbeler sollte die Zersetzung des Jodoforms in ätherischer Lösung wesentlich durch den Einfluss des Lichtes bedingt werden, Daccomo dagegen stellte durch Versuche fest, dass die Zersetzung des Jodoforms im Lichte nur bei gleichzeitiger Gegenwart von Sauerstoff vor sich gehe, bei Abwesenheit von Sauerstoff aber nicht erfolge. Viel näher lag es, die Ursache in gewissen Verunreinigungen zu suchen, welche den Aether begleiten, um so mehr, als schon früher beobachtet wurde, dass Aether unter Umständen Jod auch aus Jodkalium in Freiheit zu setzen vermag; Warden schrieb diese Erscheinung einer Verunreinigung des Aethers durch Aldehyd zu, während Boerrigter (vergl. Archiv **224**, 280 u. 532) das Wasserstoffsuperoxyd als den das Jod in Freiheit setzenden Körper bezeichnet.

E. Fischer stellte zur Entscheidung der Frage eingehende Versuche an und gelangte zu folgenden Resultaten: Jodoform in reinem Aether gelöst

wird durch alleinigen Einfluss des Lichtes nicht zerlegt. — Der gewöhnliche Aether bewirkt die Zersetzung des Jodoforms infolge einer in ihm enthaltenen Verunreinigung, welche sich durch Behandlung mit Kalihydrat beseitigen lässt. — In reinem Aether bildet sich jene Verunreinigung wieder sehr bald durch den Einfluss der atmosphärischen Luft. — Die Zersetzung ätherischer Jodoformlösungen wird durch Lichtabschluss verzögert, aber nicht verhindert. Diese Ergebnisse stehen sowohl mit den Angaben Daccomo's als mit denjenigen von Boerrigter im Einklange und wenn man in Uebereinstimmung mit dem Letzteren als den verunreinigenden Bestandtheil des Aethers Wasserstoffsuperoxyd ansehen will, so erklärt sich die Bildung des letzteren in durchaus zwangloser Weise; andrerseits würden auch keine Thatsachen der Voraussetzung widersprechen, dass die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf Jodoform unter dem Einfluss des Sonnenlichtes ganz besonders energisch verlaufen müsse.

Für die Praxis dürfte sich von selbst der Schluss ergeben, dass der Prüfung des Aethers bisher zu wenig Beachtung geschenkt wurde und dass eine künftige Pharmakopöe einen wesentlich reineren Aether zu fordern habe, dass ferner der Aufbewahrung dieses wichtigen Präparates eine besondere Sorgfalt zugewendet werden müsse. (*Pharm. Zeit.* **32**, *149.*)

Ueber Oleum Cacao. — Wie die meisten fetten Oele ist auch das Cacaoöl nie ganz frei von Säure. 1 g verschiedener Proben frisch gepressten Oeles verbrauchte 0,06—0,16 ccm Zehntel-Normalkalilauge zur Neutralisation, welcher Verbrauch sich nach dreimonatlicher Aufbewahrung verdoppelt und nach einem halben Jahre beinahe verdreifacht hatte; daraus ist zugleich ersichtlich, dass das Cacaoöl, entgegen der allgemeinen Annahme, dem Ranzigwerden kaum einen grösseren Widerstand entgegensetzt, als andere Fette. (*Aus Helfenberger Annalen 1886.*)

Ueber Oleum Nuscistae. — Die grosse Verschiedenheit der Muskatnussöle des Handels veranlasste E. Dieterich, nach einer Prüfungsmethode zu suchen, welche bessere Resultate, als sie nach den Angaben der Pharmakopöen zu erhalten sind, ergebe. Er stellte sich zunächst durch Extraction von Muskatnüssen mit Aether ein Normalpräparat her und verglich dieses mit verschiedenen Handelssorten, indem er das bekannte von Hübl für Wachs angegebene Titrationsverfahren in Anwendung brachte. Die Unterschiede in den erhaltenen Aetherzahlen und Verseifungszahlen waren sehr bedeutend, ebenso wie der Schmelzpunkt und das spec. Gewicht des Normalpräparats mit dem der Handelssorten ziemlich differirte. (Hierauf wird kein so grosser Werth zu legen sein, da die verschiedenen Sorten Muskatnüsse auch ein verschiedenartig zusammengesetztes Oel liefern dürften und da ferner wohl von vornherein ein gewisser Unterschied zwischen einem durch Pressen und einem durch Extraction gewonnenen Oele besteht.) — Interessant ist die, auch schon von anderer Seite gemachte, Beobachtung, dass sich die Forderung der Pharmakopöe, dass das Filtrat der erkalteten spirituösen (1 : 10) Lösung auf Zusatz von Ammoniak nicht roth und durch Ferrichlorid nur schmutzig braun gefärbt werden dürfe, nicht als zutreffend erwies, da sowohl das selbst gefertigte als die gekauften dem äusseren Anschein nach guten Oele stark rothgelbe bezw. grünbraune Färbung ergaben. (*Aus Helfenberger Annalen 1886.*)

Verbesserte Bereitung von Oleum Hyoscyami. — Nachdem es gelungen war, die Anwesenheit von Hyoscyamin im Oleum Hyoscyami unzweifelhaft festzustellen (aus 500 g Oleum Hyoscyami duplex der Helfenberger Fabrik wurden 0,0101 Hyoscyamin, also circa der 15. Theil des im Bilsenkraut enthaltenen Alkaloïds, erhalten) und damit einen Beweis für die vielfach angezweifelte Wirksamkeit des Bilsenkrautöles zu erbringen, schien es angezeigt, nach einem verbesserten d. h. rationellen Verfahren zur Herstellung des Oleum Hyoscyami zu suchen.

Durch Versuche war festgestellt worden, dass sich verschiedene reine Alkaloïde bei gelindem Erwärmen leicht in Oel lösen, dass dies aber bei deren Salzen nicht oder nur spurenweise der Fall ist; es musste daraus geschlossen werden, dass das Oel das im Bilsenkraut als Salz enthaltene Alkaloïd nicht aufnehmen könne, wohl aber dann, wenn vorher eine Zersetzung des Alkaloïdsalzes vorgenommen wurde. Zu diesem Zwecke wurde constatirt, dass zur Neutralisation von 100 g Herba Hyoscyami, in Form groben Pulvers, 2 g Ammoniak nöthig waren.

Auf Grund dieser Daten wird nun folgende Bereitungsweise empfohlen: 1000 g Herba Hyoscyami gr. m. pulv. werden mit einer Mischung aus 750 g Spiritus und 20 g Liquor Ammonii caust. gut durchfeuchtet, in eine Porzellanbüchse fest eingedrückt und wohl verschlossen 12 Stunden lang stehen gelassen. Hierauf rührt man das Pulver in einer Porzellanschale mit 5000 g Oleum Olivarum gut durch, digerirt die Masse unter zeitweiligem Umrühren 10 Stunden lang in einer Temperatur von 50—60°, presst dann aus und filtrirt. — Ein so bereitetes Bilsenkrautöl enthält das Dreifache der oben angegebenen Menge von Hyoscyamin und besitzt ausserdem noch den Vorzug einer lebhaft grünen Farbe. (*Aus Helfenberger Annalen 1886.*)

Zur Bereitung von Sapo unguinosus (Sapo leniens, überfettete Seife, Mollin) wurden 100 Theile Kalium carbon. purum mit 60—80 Th. Calcaria usta mit so viel als nöthig Wasser zu Lauge gekocht, diese auf ein specif. Gewicht 1,180 eingedampft und mit 400 Th. Adeps suillus vermischt; nach halbstündigem Rühren werden 40 Th. Spiritus hinzugegeben und nach zwölfstündiger Digestion bei 50—60° in einem bedeckten Gefässe schliesslich noch 150 Th. Glycerin zugesetzt. — Der so erhaltene geschmeidige und sich leicht in die Haut einreibende Salbenkörper kann nach den in grosser Zahl angestellten Versuchen zwar keineswegs in allen Fällen benutzt werden, besonders nicht zu Mischungen mit Kaliumjodid, Quecksilberoxyd, Bleioxyd und weissem Quecksilberpräcipitat; dagegen eignet er sich vortrefflich zur Aufnahme von metallischem Quecksilber, also zur Herstellung der an vielen Orten in Aufnahme gekommenen Mercurialseife. Ebenso kann Sapo unguinosus ohne Bedenken gemischt werden mit Perubalsam, Camphor, Chloroform, Ichthyol, Jodoform, Schwefelalkalien, Kreosot, Schwefel, Styrax, Theer, Thymol und Zinkoxyd. (*Aus Helfenberger Annalen 1886.*)

Ueber Sebum. — Die Bestimmungen von Säuregehalt, specif. Gewicht und Schmelzpunkt, mit einer grossen Anzahl Proben von Hammel- und Rindstalg ausgeführt, ergaben Folgendes: Ein absolut säurefreier Talg, wie es die Pharmakopöe verlangt, ist durch Ausschmelzen überhaupt nicht zu erhalten, denn 1 g des Talgs verbrauchte bei der Titration im Minimum 0,07 und im Maximum 0,35 ccm einer zehntelprocentigen Kalilauge zur Neutralisation, der Rindstalg am wenigsten. Der Schmelzpunkt des letzteren schwankte zwischen 47,5° und 48°, der des Hammeltalgs zwischen 48,5 und 50,5°, das specif. Gewicht des Hammeltalgs zwischen 0,937 und 0,952, dasjenige des Rindstalgs von 0,943 bis 0,952. (*Aus Helfenberger Annalen 1886.*)

Den quantitativen Nachweis des ätherischen Senföls im Senfpapier, dessen Werth ja allein von rascher und nachhaltiger Entwickelung des Senföls abhängt, ermittelt man durch Fällen der stark ammoniakalischen Senföllösung mit Silbernitrat und Berechnen des Senfölgehaltes aus dem Schwefelsilber. Um die fortschreitende Senfölentwickelung beurtheilen zu können, unterbricht man die Gährung beliebig durch Zusatz von Alkohol und ist so im Stande, das aus dem Senfpapier entwickelte Senföl nach 1, 2, 3, 4, 5 und 10 Minuten quantitativ zu bestimmen und die gefundene Menge sowohl auf 100 qcm Fläche des betreffenden Senfpapiers als auch nach Procenten auf das vom Papier abgeschabte Senfmehl zu berechnen.

Man verfährt in folgender Weise: Ein gemessenes Blatt Senfpapier zerschneidet man in 20—30 Streifen, übergiesst diese in einem Destillirkolben

mit 50 ccm Wasser von 20—25 ° C., lässt unter sanftem Schwenken eine bestimmte Anzahl von Minuten einwirken und unterbricht dann die Gährung durch Hinzufügen von 5 ccm Alkohol. Man fügt nun, um das sonst beim Erhitzen eintretende Aufschäumen zu verhüten, 2,0 Olei Olivarum Provincialis hinzu, legt unter Einschaltung eines Liebig'schen Kühlers ein Kölbchen von 100 ccm Gehalt mit 10,0 Liquoris Ammonii caustici vor und destillirt 25—30,0 über. Mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, setzt man q. s. Silbernitratlösung bis zu einem geringen Ueberschuss hinzu, sammelt nach 12- bis 24stündigem Stehen den Niederschlag auf gewogenem Filter, wäscht ihn aus und trocknet bei 100°. Das Gewicht des Schwefelsilbers mit 0,4301 multiplicirt, giebt die Menge des vorhandenen Senföles.

Bei vergleichenden Untersuchungen wurden von 100 qcm des Senfpapieres je nach der Bezugsquelle, der Feinheit des Mehles und seiner auf jener Fläche befindlichen Menge (1,15 bis 3,75 g) nach 1 Minute Gährungszeit 0,0069 bis 0,0326 g, nach 5 Minuten 0,0133 bis 0,0363 g, nach 10 Minuten 0,0142 bis 0,0369 g Senföl erhalten. (*Aus Helfenberger Annalen 1886.*)

Ueber Tinctura Opii simplex. — Th. Schlosser in Wien hat, veranlasst durch die in Aussicht genommene neue Ausgabe der Oesterreichischen Pharmakopöe, in einem interessanten Versuche festgestellt, wie viel von dem in einer bestimmten Sorte Opium enthaltenen Morphin in Lösung kommt, je nachdem zur Bereitung der Tinctur ein mehr oder minder starker Spiritus verwendet wird. Es kommen nämlich in Lösung: 69 Proc. des Morphins, wenn die Tinctur mit 70 proc. Spiritus bereitet wird; 72,3 Proc. bei Verwendung von 35 proc. Spiritus; 73,3 Proc. bei Verwendung von 25 proc. Spiritus; 75,1 Proc., wenn man das Opium mit der siebenfachen Gewichtsmenge Wasser macerirt und dem Filtrate die einem 25 proc. Spiritus entsprechende Menge Alkohol zusetzt; 80 Proc., wenn das Opium nur mit Wasser allein, und zwar mit der zehnfachen Menge macerirt wird. Kommt also beispielsweise Opium mit einem Gehalte von 10 Proc. Morphin in Verwendung, so können in 100 g je einer dieser Tincturen in obiger Reihenfolge nur enthalten sein: 0,69 — 0,72 — 0,73 — 0,75 — 0,80 g Morphin. (*Zeit. d. österr. Apoth.-V.* **25**, *191.*)

Vinum Chinae. — C. Schacht replicirt auf den von O. Liebreich (vergl. Archiv S. 218 d. J.) der Pharmakopöe gemachten Vorwurf, dass man bei Aufstellung der Vorschrift zu Vinum Chinae von der falschen Voraussetzung ausgegangen sei, der Chinawein müsste einen möglichst hohen Alkaloïdgehalt haben, während man die wirksame Chinagerbsäure gar nicht berücksichtigt hätte, die doch als tonisirendes Amarum in erster Linie die Wirkung des Präparates bedinge. Diese Ansicht Liebreich's ist aber eine grundfalsche, denn aus der Cortex Chinae Pharm. Germ. II zieht verdünnter Weingeist einen Theil der Alkaloïde, und zwar in Verbindung mit Chinagerbsäure, Chinovin und Chinovasäure, vielleicht auch in Verbindung mit Chinasäure, obwohl letztere wohl mehr als Kalksalz vorhanden sein dürfte, aus. Ferner geht etwas rother Rindenfarbstoff (Chinaroth?) in Lösung, gelbliches Harz und Cinchol, ein dem Cholesterin ähnlicher Körper. In der Pharmakopöe-Commission, in welcher bekanntlich neben 7 Apothekern die stattliche Reihe von 18 Klinikern, Aerzten und Pharmakologen vorhanden war, war man sich selbstverständlich darüber klar, dass nicht die Chininwirkung als solche, sondern die tonisirende der Chinagerbsäure in Frage kam. O. Liebreich tadelt ferner den Glycerinzusatz und behauptet, dass das Glycerin die tonisirende Wirkung des Chinaweines aufhebe. Die betreffenden 18 Mitglieder der Pharmakopöe-Commission waren anderer Ansicht, glaubten vielmehr für die Vorschrift stimmen zu sollen, welche ein Präparat liefert, welches weder eine Lösung von Chinaalkaloïden in Wein, noch ein durch Zuckerzusatz leicht in Gährung übergehendes Mixtum compositum ist. (*Apotheker-Zeitung Nr. 34.*)

Quantitative Bestimmung des Theïns in Theeblättern. — A. Lösch ist von der von Hilger (vergl. Archiv **223**, 827) vorgeschlagenen Methode

zur quantitativen Bestimmung des Theïns besonders aus dem Grunde nicht befriedigt worden, weil man das Theïn erst nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Wasser, was selbstverständlich immer mit einem Verluste verbunden ist, in reinem Zustande erhält und empfiehlt folgendermaassen zu verfahren:

10 — 20 g Theeblätter werden zweimal mit Wasser ausgekocht, der Auszug filtrirt und die ausgezogenen Blätter so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis letzteres farblos abläuft. Hierauf wird das Filtrat mit dem $1\frac{1}{2}$fachen Gewicht der zur Analyse verwandten Blätter an gebrannter Magnesia im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird zu einem feinen Pulver zerrieben und mit Chloroform heiss ausgezogen. Der Chloroformauszug wird concentrirt, in einem tarirten Bechergläschen zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 100 — 105° getrocknet und gewogen. Das Theïn wird so völlig farblos und ohne jeglichen Verlust erhalten. Die Methode lässt sich auch zur Darstellung des Theïns im Grossen verwenden, da der grösste Theil des Chloroforms durch Destillation wiedergewonnen werden kann. (*Pharm. Zeit. f. Russland* 26, *177.*)

Die Verwendung arsenhaltiger Salzsäure zur Kohlensäureerzeugung bei Bierdruckapparaten wurde vor einiger Zeit von einer Behörde in Sachsen verboten, ist dann aber auf Grund eines erforderten Obergutachtens für unbedenklich erklärt worden. Die einschlägigen Versuche, welche durch die Chemische Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege ausgeführt wurden, ergaben nämlich, dass Chlorarsen (in dieser Form ist das Arsen in roher Salzsäure vorhanden) nur aus ganz concentrirter Salzsäure durch einen Gasstrom (Luft, Kohlensäure) verflüchtigt werden könne, während bei entsprechender Verdünnung mit Wasser (1 + 3) eine Umsetzung in HCl und As^2O^3 erfolgt, welche die Eigenschaft einer Verflüchtigung mit entweichender CO^2 nicht zeigt. Das Wasser in den Vorlegeflaschen wurde demgemäss in allen Fällen absolut arsenfrei gefunden, und ist es somit zur Evidenz nachgewiesen, dass bei Verwendung arsenhaltiger roher Salzsäure zur CO^2-Erzeugung, wenn dieselbe in Verdünnung angewandt wird, die Uebertragung von Arsen in das Bier nicht zu befürchten ist. (*Durch Pharm. Centralh.*) *G. H.*

Physiologische Chemie.

Eine neue Reaction auf Kreatinin von M. Jaffe. Wenn man eine Lösung von Kreatinin mit etwas wässeriger Pikrinsäurelösung und einigen Tropfen verdünnter Kali- oder Natronlauge versetzt, so färbt sie sich schon in der Kälte intensiv roth. Die Intensität der Farbe, welche je nach der Concentration der Lösung von rothorange bis dunkelblutroth variirt, nimmt in einigen Minuten noch erheblich zu und bleibt stundenlang unverändert; nur wenn ein Ueberschuss von Kalilauge angewendet worden war, wird die Lösung, besonders wenn sie dem Lichte ausgesetzt ist, nach einiger Zeit gelb.

Ein Ansäuern mit Salzsäure oder Essigsäure wandelt die rothe Farbe in wenigen Minuten in gelb um. Die Reaction ist sehr empfindlich, noch bei einer Verdünnung von 1 : 5000 nimmt das Kreatinin eine röthliche Farbe an, die sich von der schwach orangegelben Färbung des pikrinsauren Kaliums sehr deutlich unterscheidet. Wenn man sich zur Hervorrufung der Reaction ausschliesslich der Natronlauge bedient, so ist vollends jede Verwechslung ausgeschlossen, weil die Farbe des pikrinsauren Natrons eine rein gelbe ist. Das Kreatinin giebt selbst in concentrirter Lösung mit Pikrinsäure und Alkalien eine rein gelbe Färbung, die erst nach längerem Stehen in der Kälte in roth übergeht. Weder Harnstoff, noch Harnsäure, noch ein anderer der bekannten Harnbestandtheile giebt diese für das Kreatinin charakteristische Pikrinsäurereaction; auch der Traubenzucker giebt bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder erst nach langem Stehen die bekannte blutrothe Färbung (die beim Erwärmen allerdings sofort auftritt und in einer Reduction der

Pikrinsäure ihre Ursache hat). Allein das Aceton zeigt auf Zusatz von Pikrinsäure und Alkalien in der Kälte eine schwach röthlich gelbe Färbung, die aber mit der viel intensiveren und rein rothen Farbe des Kreatinins nicht zu verwechseln ist. — Im Urin des Menschen, Hundes und Kaninchens lässt sich die Anwesenheit des Kreatinins durch diese neue Reaction ohne Weiteres nachweisen. (*Zeitschr. f. physiol. Chem. X, 5.*)

Beiträge zur Kenntniss des Nährwerthes einiger essbarer Pilze von Carl Th. Mörner. Man pflegt in neuerer Zeit den essbaren Pilzen einen bedeutenden Nährwerth zuzuschreiben, welche Eigenschaft sie hauptsächlich ihrem Gehalt an stickstoffreichen Substanzen verdanken sollen, und ist bemüht, besonders die ärmere Bevölkerung auf dieses billige Nahrungsmittel aufmerksam zu machen. Die vorhandenen Analysen der essbaren Pilze geben jedoch keinen richtigen Aufschluss über diesen Nährwerth derselben und, bis auf die Untersuchungen von C. Böhmer über den Champignon und die Trüffel, findet man keine Angaben über die Vertheilung des Stickstoffs auf die Proteïnsubstanzen sowohl, wie auf die übrigen Stickstoffverbindungen. Verf. hat nun, um diese Lücke zu füllen, eine Reihe von interessanten Untersuchungen ausgeführt; dieselben befassten sich mit Agaricus procerus Sc., Agaricus campestris L., Lactarius deliciosus L., Lactarius torminosus Fr., Cantharellus cibarius Fr., Boletus edulis Bell., Boletus scaber Fr., Boletus luteus L., Polyporus ovinus Fr., Hydnum imbricatum L., Hydnum repandum L., Sparassis crispa Fr., Lycoperdon bovista Fr., Morchella esculenta L. Die Bestimmung des Wassers geschah auf die gewöhnliche Weise, durch Trocknen bei 100° C. bis zum constanten Gewicht, die Stickstoffbestimmungen wurden nach Kjeldahl ausgeführt. Zur Bestimmung der Vertheilung des Proteïnstickstoffs auf verdauliches und unverdauliches Eiweiss wurden die Pilze mit künstlichen Verdauungsflüssigkeiten — Magensaft und Pankreassaft — behandelt, und nachdem so die Menge des aus den in Magen- und Pankreassaft löslichen Proteïnstoffen stammenden Stickstoffs bestimmt war, der Stickstoffgehalt der im Magensaft unlöslichen Stoffe direct bestimmt. Das Resultat dieser Untersuchungen ergiebt, dass von dem Gesammtstickstoff der essbaren Pilze 41 Proc. auf verdauliche Proteïnstoffe, 33 Proc. auf unverdauliche Proteïnstoffe und 26 Proc. auf Extractivstoffe entfallen. Da man früher sämmtlichen Stickstoff auf Eiweiss umzurechnen pflegte, ergiebt sich hieraus, dass der Nährwerth der Pilze bisher zu hoch geschätzt worden ist und würde derselbe, nach des Verf. Untersuchungen, nur etwa 0,4 von demjenigen betragen, den man ihnen früher zugeschrieben hatte. (*Ztschr. f. phys. Chem. X, 6.*)

Der Magensaft bei acuter Phosphorvergiftung von Dr. Arnold Cahn. Verf. war durch frühere, mit von Mering unternommene Untersuchungen einer Reihe von Magensäften, die von Kranken verschiedenster Art abstammten, zu dem Schlusse gekommen, dass selbst die schwersten Erkrankungen des Magens nicht im Stande seien, die Salzsäure aus dem Magensaft verschwinden zu lassen und dass es den Anschein habe, als sei die Salzsäure eine der haltbarsten Functionen des Organismus, die selbst dann nicht erlischt, wenn die erheblichsten Störungen denselben gleichzeitig betreffen. Er legte sich nun weiter die Frage vor, ob es überhaupt eine Erkrankung des Magens gebe, bei der die Salzsäure nicht mehr secernirt werden könne und glaubte dies bei der acuten Phosphorvergiftung erwarten zu dürfen, da bei dieser bekanntlich in exquisitem Maasse degenerative Zustände an den Magendrüsen auftreten, an deren Thätigkeit, der herrschenden Ansicht nach, die Bildung und Abscheidung der Salzsäure gebunden ist. Die von dem Verf. mit Hunden angestellten Versuche führten zu dem Resultat, dass der Magensaft eine geringe flüchtige Säure und neben Salzsäure freie Milchsäure enthielt. Das Auftreten freier Fleischmilchsäure im Magen ist etwas sehr Ungewöhnliches, da sonst immer nur Gährungsmilchsäure gefunden wird, die auf die Zersetzung eingeführter Kohlehydrate zurückzuführen ist. Bei den Versuchen

des Verf. war aber die Bildung dieser Säure deshalb ausgeschlossen, weil die Versuchsthiere wochenlang nur mit Fleisch gefüttert worden waren. Verf. meint, dass es nahe liege, diesen Befund mit der oft constatirten Thatsache in Beziehung zu bringen, dass bei einer Phosphorvergiftung das Blut mit abnormen sauren Producten überladen ist, welche, wie wiederholt nachgewiesen wurde, in den Urin als freie Säuren übergehen und als solche auch in nicht unbeträchtlichen Mengen in den sauren Magensaft abgeschieden werden. Es sei dies, so weit bis jetzt bekannt, der einzige Fall, dass in dem Magen eine andere Säure als Salzsäure secernirt werde. Die Production der Salzsäure sei, wie aus den Versuchen hervorgeht, nicht behindert. Erfolgt eine Reizung, so antwortet auch die durch Phosphor so schwer geschädigte Magenschleimhaut mit einer ganz erheblichen Abscheidung von Salzsäure. (*Zeitschr. f. physiol. Chem. X, 6.*)

Ueber physiologische und pathologische Lipacidurie von Dr. Rudolf von Jaksch. Verf. hat, gelegentlich seiner Studien über die Bildung des Acetons im Organismus, den Impuls empfangen, Untersuchungen über das Vorkommen von flüchtigen Fettsäuren im Urin anzustellen, und dies um so mehr, da die in der Literatur vorhandenen bezügl. Veröffentlichungen sehr lückenhaft sind. Er sucht durch seine Untersuchungen die Fragen zu beantworten: 1) Finden sich unter normalen Verhältnissen Fettsäuren im nativen Urin? — 2) Kommen sie unter pathologischen Verhältnissen vielleicht in vermehrter Menge im nativen Harn vor? — 3) Finden sich vielleicht im normalen Urin oder in solchem, der von kranken Individuen stammt, Körper, die bei Einwirkung oxydirender Substanzen, ähnlich den Eiweisskörpern, Fettsäuren liefern? und fasst die Resultate in folgenden 4 Sätzen zusammen:

1) Im normalen nativen Harn finden sich Spuren von Fettsäuren bis höchstens 0,008 g in der Tagesmenge und zwar enthält er Ameisensäure und Essigsäure.

2) Aus dem normalen Harn kann man durch Behandlung mit oxydirenden Substanzen aus der Tagesmenge 0,9 bis 1,5 g Fettsäuren gewinnen und zwar konnte mit Sicherheit nachgewiesen werden: Ameisensäure und Essigsäure, höchst wahrscheinlich auch Buttersäure und Propionsäure.

3) Unter pathologischen Verhältnissen kommen im Harne Fettsäuren in relativ bedeutender Menge bis 0,06 g in der Tagesmenge bei der fibrilen Lipacidurie vor; darunter wurden mit analytischen Methoden nachgewiesen: Essigsäure, doch scheinen andere Glieder der Fettsäurenreihe auch nicht zu fehlen; bei der hepatogenen Lipacidurie treten in der Tagesmenge Urin 0,6 g Fettsäure und darüber auf; ausser Essigsäure finden sich in einzelnen Fällen auch höhere Fettsäuren, vielleicht Baldriansäure.

4) Aus den Harnen, die von Fieber- und Leberkranken stammen, kann man, nach Entfernung der flüchtigen Fettsäuren durch Einwirkung oxydirender Substanzen, neuerdings Fettsäuren gewinnen, doch beträgt die Menge derselben nicht mehr als die unter den gleichen Verhältnissen aus normalem Harn gewonnenen, nämlich 0,9 bis 1,5 g. Was die Natur der Fettsäuren betrifft, so hat Verf. aus dem mit Oxydationsmitteln behandelten Fieberharn durch analytische Methoden nachgewiesen: Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure. (*Zeitschr. f. physiol. Chem. X, 6.*)

Zur Untersuchung des Harns auf Zucker. — Dr. Shervin (Boston medic. Journ.) beobachtete, dass ein Harn, dem zum Zweck der Conservirung eine kleine Menge Chloralhydrat zugesetzt war, die Eigenschaft erhielt, gleich einem zuckerhaltigen Harn eine alkalische Kupferlösung zu reduciren. Eine ähnliche Reaction zeigte auch der Harn zweier Kranker, die gewöhnliche Gaben von Chloralhydrat eingenommen hatten. Erst 2 Tage nach dem Aussetzen des Mittels zeigte der Harn normales Verhalten. (*Durch Med. Chir. Rdsch. 1887, 4.*)

Nitroprussidnatrium als Reagens auf Eiweis wird von G. Mya empfohlen, indem es sich ebenso wie Ferrocyankalium zum Nachweis von

Eiweiss in vorher mit Essigsäure versetztem Harn verwenden lässt. Etwaige Trübungen, die sich beim Stehen durch Urate bilden, verschwinden sofort beim Erwärmen. Das Nitroprussidnatrium muss stets in dunklen Gläsern aufbewahrt werden, um seine Zersetzung zu verhüten. *(Durch Med. Chir. Rdsch. 1887, 4.)*

Experimentaluntersuchungen über die Frage nach dem Freiwerden von gasförmigem Stickstoff bei Fäulnissprocessen von Alex. Ehrenberg. Die Frage, ob bei Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Materien der Stickstoff zum Theil in elementarer Gestalt abgeschieden werde und wie derartigen Verlusten vorgebeugt werden könne, ist oft discutirt und experimentell geprüft worden; denn es steht ausser Zweifel, dass bei der grossen Bedeutung, welche dem Stickstoff im Haushalte der Natur als Ernährstoff für den Thier- und Pflanzenkörper zukommt, der in elementarer Gestalt entweichende Stickstoffantheil als ein Verlust anzusehen ist. Aus den bisher bekannt gewordenen bez. Versuchen scheint hervorzugehen, dass das bei Fäulnissprocessen beobachtete Auftreten von Stickstoff durch die Thätigkeit von Mikroorganismen zu erklären sei. Verf. hat nun eine Reihe umfangreicher Untersuchungen angestellt, um jene Frage zu beantworten und fixirt das Endresultat derselben in folgendem Satze: die Untersuchungen ergeben, dass weder bei Anwesenheit, noch bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff, weder in Flüssigkeiten, noch in wenig feuchten, von Gasen gut durchdringbaren Fäulnissgemischen gasförmiger Stickstoff durch die Thätigkeit der Mikroorganismen in Freiheit gesetzt wird. (*Zeitschrift f. physiol. Chem. XI, S. 145.*)

Ueber das Arginin von E. Schulze und E. Steiger. Bei Untersuchungen über die Zusammensetzung der Keimlinge von Lupinus luteus war von den Verf. die Beobachtung gemacht worden, dass in dem aus solchen Keimlingen hergestellten wässrigen Extract durch Phosphorwolframsäure ein sehr starker Niederschlag auch dann entstand, wenn die Eiweissstoffe vorher entfernt worden waren und dass dieser Niederschlag sehr reich an stickstoffhaltigen Stoffen war. Dabei war leicht nachzuweisen, dass sich unter diesen Stoffen Peptone nur in sehr geringer Menge vorfanden, denn es zeigte sich, dass nur ein kleiner Bruchtheil der durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanz durch Gerbsäure niedergeschlagen werden konnte, und als der Phosphorwolframsäure-Niederschlag durch Barytwasser zerlegt und der alkalischen Flüssigkeit etwas Kupfersolution zugefügt worden war, entstand nur eine sehr schwache Rothfärbung, die auf sehr geringen Peptongehalt schliessen liess. Aus jenem Phosphorwolframsäure-Niederschlag nun gelang es den Verfassern, eine beträchtliche Quantität einer Base zu isoliren, welche stickstoffreich war und gut krystallisirende Salze lieferte. Sie nannten diese Base, welche sich auch in anderen Keimpflanzen vorfindet, Arginin. Die Abscheidung derselben geschah aus den Cotyledonen der Lupinen-Keimlinge, indem dieselben getrocknet, gepulvert und mit heissem Wasser ausgezogen wurden. Der von dem Ungelösten getrennte Auszug wird mit Gerbsäure und (ohne zu filtriren) mit Bleizucker oder Bleiessig versetzt. Dem nun gewonnenen Filtrat wird, zur Beseitigung des überschüssigen Bleies, Schwefelsäure und, nach nochmaliger Filtration, eine Phosphorwolframsäure-Lösung zugesetzt, wobei ein starker, weisser Niederschlag entsteht, der anfänglich sehr voluminös, beim Stehen stark zusammensinkt. Nachdem derselbe von der Flüssigkeit getrennt, kurze Zeit mit säurehaltigem Wasser gewaschen, dann zur möglichst vollständigen Entfernung der Lauge auf Fliesspapier gebracht worden war, wurde er in einer Reibschale innig mit Kalkmilch, unter Zusatz von etwas Barythydrat verrieben. Die von den unlöslichen Kalk- und Baryt-Verbindungen abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Einleiten von gelöstem Kalk und Baryt befreit, dann mit Salpetersäure neutralisirt und im Wasserbade bis fast zur Syrupsconsistenz eingedickt, worauf nach 12—24stündigem Stehen die Ausscheidung des salpetersauren Arginin in feinen nadel-

förmigen Krystallen vor sich geht und zwar so reichlich, dass schliesslich sich die ganze Flüssigkeit in einen Krystallbrei verwandelt. Das salpetersaure Arginin entspricht der Formel $C^6H^{14}N^4O^2$, $HNO^3 + \frac{1}{2}H^2O$. (*Zeitschr. f. physiol. Chem. XI, S. 43.*)

Die Quelle des Trimethylamins im Mutterkorn von Prof. Dr. L. Brieger. Es war bisher noch nicht entschieden, ob das von Walz im Mutterkorn aufgefundene Trimethylamin in demselben präformirt vorhanden oder ein Spaltungsproduct des Cholins sei. Zu der letzteren Annahme berechtigte das Auffinden von Cholinbasen im Secale cornutum, aus welchen das Trimethylamin bei den üblichen Darstellungsmethoden durch Destillation mit Kalilauge aus jenen basischen Producten abgespalten wird. Verf. hat durch seine sorgfältigen Versuche festgestellt, dass das im Mutterkorn gefundene Trimethylamin nur ein Abspaltungsproduct des Cholins ist. (*Zeitschr. f. physiol. Chem. XI, S. 184.*)

Ueber einige in einem Falle von sogenannter „Wurstvergiftung" aus dem schädlichen Materiale dargestellte Fäulnissbasen, sowie über einige, durch die Thätigkeit eines besonderen, im gleichen Materiale aufgefundenen Bacillus gebildete Zersetzungsproducte von Alex. Ehrenberg. Wir können an dieser Stelle nur auf diese umfangreiche und interessante Arbeit hinweisen, welche in der *Zeitschrift für physiologische Chemie im XI. Bde. S. 239* abgedruckt ist.

Ueber die Säuren der menschlichen Galle von Dr. C. Schotten. In einer Arbeit des Verf., auf welche wir bereits im 24. Bde. 11. Hft. S. 506 des Archivs (1886) hingewiesen und welche unter dem Titel „Zur Kenntniss der Gallensäuren" in der Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. X S. 175 f. enthalten ist, hatte derselbe nachgewiesen, dass der mit Glycocoll und mit Taurin verbundene stickstofffreie Paarling keine einheitliche Substanz ist, sondern ein Gemisch von mindestens 2 Säuren, von denen die eine als die gewöhnliche Chol- oder Cholalsäure $C^{24}H^{40}O^5$ mit Bestimmtheit erkannt wurde, während es Verf. nicht gelang, die zweite Säure zu individualisiren. Erst später fand derselbe, dass es eine bisher unbekannte Säure war, von der Zusammensetzung $C^{23}H^{40}O^4$, welcher er den Namen Fellinsäure gab und deren Verhalten und Eigenschaften er in einer Abhandlung in der *Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. XI S. 268* eingehend beschrieben hat.

Ueber die blaue Jodstärke und die blaue Jodcholsäure von F. Mylius. Verf. veröffentlicht eine umfangreiche und hochinteressante Arbeit über obiges Thema und fasst schliesslich die bemerkenswerthesten Ergebnisse derselben in folgenden Sätzen zusammen:

1) Die Jodstärke ist eine chemische Verbindung und kein Gemenge.

2) Aus Cholsäure, Jod und Jodwasserstoffsäure kann eine blau gefärbte krystallisirte Substanz von der Zusammensetzung $(C^{24}H^{40}O^5J)^4HJ$ gewonnen werden, welche sich wie eine Säure verhält, denn ein Atom Wasserstoff lässt sich darin durch Metalle ersetzen.

3) Jodcholsäure und Jodstärke verhalten sich in ihren wesentlichen Eigenschaften analog.

4) Die Jodstärke ist nicht, wie bisher angenommen wurde, ein Additionsproduct aus Stärke und Jod, sondern enthält ausserdem noch Jodwasserstoff.

5) Jodcholsäure und Jodstärke besitzen eine analoge Zusammensetzung.

6) Die Zusammensetzung der Jodstärke kann ausgedrückt werden durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^{10}O^5)nJ\\(C^6H^{10}O^5)nJ\\(C^6H^{10}O^5)nJ\\(C^6H^{10}O^5)nJ\end{matrix}\right\}JH.$$

(*Zeitschr. f. physiol. Chem. XI, 307—347.*) *P.*

Curare. — R. Boehm hat ausführlichere Untersuchungen über die wirksamen Bestandtheile des Curare veröffentlicht, nach denen es ihm gelun-

gen ist, zwei Alkaloïde, Curin und Curarin zu scheiden. Das Curinplatindoppelsalz ergab 19,31 Proc. Pt — Molekulargewicht von 298, dasjenige vom Curarin 18,31 Proc. — Molekulargewicht von 326. Das Curin ist unwirksam, wenigstens waren Dosen von 5—10 mg wirkungslos bei Kaninchen und Fröschen. Das Curarin tödtet dagegen schon bei Dosen von 0,35 mg = 0,00035 g für 1 k Kaninchen, Frösche starben je nach Grösse von 0,003 mg — 0,005 = 0,000003 — 0,000005 g. Beide Alkaloïde scheinen in gegenseitiger Beziehung zu stehen, wenigstens wurde bei der Behandlung von Curin mit Methyljodid eine neue Base mit ausgesprochenster Curarewirkung erhalten. Curinlösung reagirt stark alkalisch, Curarin dagegen nicht. Die Methoden der Darstellung sollen noch durch weitere Versuche vereinfacht werden. (*Separatabdruck.*) *Rdt.*

Vom Auslande.

Asiminin. — Einer von J. U. Lloyd veröffentlichten Studie über Asiminin und dessen Salze entnehmen wir Folgendes: Das Alkaloïd wird dargestellt, indem man die Samen von Asimina triloba (Papaveraceae) mit Alkohol extrahirt, den Auszug einengt und zwecks Abscheidung des fetten Oels mit Wasser versetzt, dann mit Essigsäure ansäuert, gut umschüttelt und nach 24 Stunden filtrirt. Der im Filtrat durch Ammonzusatz bis zum schwachen Vorwalten hervorgerufene Niederschlag wird noch feucht mit Aether ausgeschüttelt, der Verdampfungsrückstand der vereinigten Auszüge mit wenig Alkohol aufgenommen und diese alkoholische Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure versetzt. War die Lösung concentrirt, so erstarrt das Ganze zu einer Krystallmasse, während eine verdünntere Lösung noch der Concentration bedarf. Das so gewonnene Hydrochlorat kann durch Umkrystalliren aus heissem Alkohol gereinigt werden. Durch Auflösen desselben in Wasser, Ausfällen vermittelst Ammon und Trocknen gelangt man in Besitz des reinen Alkaloïds. Dasselbe ist von weisser Farbe, amorph, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger gut in Chloroform und Benzol. Seine Salze, welche sich mit Ausnahme des Acetats und Nitrates sämmtlich als krystallisationsfähig erwiesen, sind bis auf das schwerlösliche Hydrochlorat leicht in Wasser löslich und schmecken bitter. Mit Salpetersäure geben noch minutiöse Mengen des Alkaloïdes eine carminrothe, schnell in dunkel purpurroth übergehende Färbung, eine Reaction, welche wegen der naheliegenden Verwechselung mit derjenigen des Morphins übrigens zu vorsichtigem Arbeiten auffordern dürfte. Mit Schwefelsäure braust das Asiminin auf und löst sich mit gelblich grüner Farbe, welche nach und nach in gelbroth, dann in dunkelroth übergeht. Salzsäure allein wirkt nicht auf das Alkaloïd ein, erst nach Erwärmen und Zusatz von etwas H^2SO^4 tritt eine purpurrothe Färbung in der Flüssigkeit auf. (*Amer. Journ. of Pharm. Vol. 58. No. 12.*)

Ueber die Menge des Cinchonidins im Chininsulfat des Handels. — O. Hesse sucht an einer grösseren Anzahl von Beispielen darzuthun, dass die nach der Methode de Vrij's gewonnenen Zahlen für Cinchonidin viel zu hoch ausfallen, und dass der von de Vrij gefundene Procentgehalt von Cinchonidin von 7,912 auf 4,91 herabzusetzen sei. Auch die von de Vrij befürwortete Chromatomethode giebt nach Hesse zu hohe Resultate, denn in welcher Weise man auch fällen möge, es fällt immer eine Doppelverbindung von Chinin und Cinchonidin, entsprechend der Formel $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2C^{19}H^{22}N^2O$. — Hesse verfährt wie folgt: 5 g Chininsulfat werden in einer kleinen Porzellanschale auf dem Wasserbade in 12 ccm Normalschwefelsäure gelöst und die Lösung in einen verstopften Trichter gegossen. Man spült mit wenigen Tropfen Wasser nach und lässt auf dem Trichter auskrystallisiren. Nach 2 Stunden ist die Krystallisation vollendet, man lässt die Mutterlauge ablaufen, wäscht mit 3 ccm Wasser nach und drückt mit einem

Glasstabe aus. Die ganze Lösung wird dann mit 16 ccm Aether (0,721 — 0,728) geschüttelt, darauf 3 ccm Ammoniak von 0,960 spec. Gew. hinzugegeben und geschüttelt. Nach einem Tage wird der Aether mit einer Pipette abgenommen, die abgeschiedenen Krystalle werden auf ein Filter gebracht und mit durch Aether gesättigtem Wasser gewaschen. Die hierauf getrockneten Krystalle stellen die Verbindung von der oben angegebenen Formel dar. Multiplicirt man mit 0,62, so erhält man die Menge des Cinchonidins. Die Methode giebt nach Hesse in allen Fällen gute Resultate, in welchen nicht mehr als 10 Proc. Cinchonidin im Chinin enthalten sind. (*Pharm. Journ. Transact. Sér. III. No. 860.*)

Antifebrin, Prüfung und Nachweis im Harn. — Erhitzt man Antifebrin (Acetanilid) mit Mercuronitrat in einer Porzellanschale, so entsteht eine intensiv grün gefärbte Schmelze, welche in Alkohol löslich ist. M. Yvon benutzt diese Reaction mit gutem Erfolg zum Nachweis selbst geringer Mengen Antifebrin im Harn. Der zu untersuchende Urin wird mit Chloroform ausgeschüttelt, der Chloroformauszug abgedampft und der Rückstand mit Mercuronitrat, wie oben angegeben, behandelt. Bezüglich der Reinheit, welche der Arzt von dem Präparate zu verlangen hat, hebt Verfasser in erster Linie hervor, dass dasselbe völlig frei von Anilin (aus der Darstellung herrührend) sein muss, weil dieses wegen seiner toxischen Eigenschaften unliebsame Nebenwirkungen beim Gebrauch des Antifebrins hervorrufen würde. Zum Nachweis von Anilin in Antifebrin bedient sich M. Yvon des unterbromigsauren Natriums. Antifebrin wird mit Wasser angerieben oder angeschüttelt und mit etwas aufgelöstem Natriumhypobromid versetzt. War das Präparat rein, so resultirt eine klare, gelb gefärbte Mixtur, im anderen Falle entsteht ein orangerother Niederschlag in einer ebenso gefärbten Flüssigkeit. Ausser der Abwesenheit von Anilin fordert Verf. noch, dass das Antipyrin von weisser oder doch nur schwach röthlicher Farbe und geruchlos sei, dass es, auf dem Platinblech erhitzt, zu einer farblosen Flüssigkeit zusammenschmelze und völlig flüchtig sei. (*Pharm. Journal and Transactions. Febr. 26. 1887.*)

Mikroorganismen im Wasser. — Nach einer Beobachtung des Dr. Percy Frankland soll die Vermehrung von Mikroorganismen in Quellwasser, welches frisch aus der Tiefe geschöpft und durch Anwärmen auf ca. 20° C. gebracht wurde, bedeutend schneller von Statten gehen, als im Flusswasser. Verf. erklärt diese scheinbare Anomalie, indem er auf den geringen Gehalt der kalten Quellwässer an Mikroorganismen und den damit Hand in Hand gehenden grösseren Nährvorrath hinweist, welcher naturgemäss die Entwicklung und Vermehrung der Mikroorganismen in höherem Grade begünstigen müsse, als der geringere der Flusswässer, der eigentlichen Tummelplätze der Mikroorganismen. (*Pharm. Journ. and Transact. Nov. 86.*) *G. Gr.*

C. Bücherschau.

Methodischer Lehrgang der Chemie. Durch eine Reihe zusammenhängender Lehrproben dargestellt von Prof. Dr. Rudolf Arendt, Lehrer an der öffentlichen Handelslehranstalt und Redacteur des Chemischen Centralblattes in Leipzig. Für angehende Lehrer und Schulamtscandidaten. Halle a. S. Verlag der Buchhandlung des Waisenhauses. 1887.

Vorliegendes Werkchen ist, wie schon aus dem Titel ersichtlich, in erster Linie für Lehrer und Lehramtscandidaten bestimmt. Es soll diesen gewissermaassen als Norm dienen für die Art und Weise, in welcher der chemische Unterricht zu ertheilen ist, wenn man als reinen Endzweck nicht

nur die Ansammlung von chemischen Kenntnissen betrachtet, sondern durch ihn auch und mindestens in demselben Grade eine Uebung im Denken und im selbstthätigen Auffinden der den chemischen Vorgängen zu Grunde liegenden Ursachen erreichen will. Wie der Verfasser hervorhebt, sind die mitgetheilten (79) Lehrproben nicht rein theoretische, am Schreibtische entstandene Phantasiegebilde, sie sind vielmehr der Praxis des Unterrichts entwachsen und auf Grund langjähriger Erfahrungen unter Hinweglassung allen Ueberflüssigen, so zurechtgelegt, dass sie ein möglichst naturwahres Bild des geistigen Wechselverkehrs zwischen Lehrer und Schüler darstellen. Diese Arbeitstheilung ist nun im Arendt'schen Lehrgange überall derart durchgeführt, dass die Darbietung des Lehrers, wie der Verfasser sich ausdrückt, auf das Nothwendigste beschränkt, hingegen die freie Sinnes- und Geistesthätigkeit des Schülers in möglichst hohem Grade herangezogen wird.

Um die Einrichtung des Lehrganges zu verdeutlichen, sei aufs Gerathewohl das Buch aufgeschlagen und ein Theil der betreffenden Lection wiedergegeben, also: Seite 67. Lection 42 beginnt:

„Ehe wir fortfahren, beobachten wir das Resultat des in voriger Stunde angestellten Versuchs mit Chlorwasser. (Es sollte nämlich gezeigt werden, dass Chlorwasser im Sonnenlicht entfärbt wird. Zu dem Zweck ist ein mit Chlorwasser gefüllter Kolben derart umgestürzt aufgehängt, dass der Hals in eine mit Wasser gefüllte Wanne reicht und dann der Kolben bis zur nächten Stunde dem Sonnenlicht ausgesetzt. Anm. d. Ref.) „Der Glaskolben, der zuvor mit grünem Chlorwasser gefüllt war, ist jetzt zur Hälfte (zu $^1/_4$ etc.) leer.“ Da der Raum über der Flüssigkeit nicht leer sein kann, so muss er mit einem Gase erfüllt sein. Dies Gas ist, wie wir sehen, farblos; ebenso ist die Flüssigkeit farblos geworden, ein Zeichen —? „dass kein freies Chlor mehr vorhanden ist“. Da aber das Chlor nicht verschwunden sein kann, so muss es mit einem der beiden Wasserbestandtheile O oder H eine Verbindung eingegangen sein. Nach unserer Voraussetzung kann dies nur welcher Bestandtheil sein? „der Wasserstoff“. Welche Verbindung würde demnach entstanden sein? „Chlorwasserstoff“. Wie prüfen wir dies? „mit blauem Lackmus“. Und woraus müsste dann der gasförmige Inhalt des Ballons bestehen? „Aus Sauerstoff“. Durch zwei Proben werden wir unsere Annahme leicht verificiren können; wie? „1) Ein glimmender Spahn muss sich in dem abgeschiedenen Gase entzünden“. „2) Lackmuslösung, in die Flüssigkeit gegossen, muss roth werden“. Der Erfolg stimmt mit der Voraussage überein. U. s. w. U. s. w.

An die so vom Schüler selbst abgeleiteten speciellen Thatsachen knüpft dann der Lehrer am Schluss die Verallgemeinerung, in der z. B. im herangezogenen Falle darauf hingewiesen wird, dass durch directe Einwirkung von freiem Chlor zahlreiche Oxyde in Chloride umgewandelt werden, während Sauerstoff frei etc.

Das Buch wird auch manchem jüngeren Fachgenossen, dem das Unterrichten noch neu ist, bei der Ausbildung seines Eleven eine werthvolle Unterstützung sein können. Ein sklavisches Nachtreten des Ganges ist ja nicht erforderlich, nur im Allgemeinen soll eine Direction gegeben sein. Der Preis des Buches — 3,60 Mk. — ist zudem ein mässiger, so dass auch in dieser Hinsicht eine Empfehlung nicht unberechtigt ist.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Dermatologische Studien. 4. Heft. Die Rosaniline und Pararosaniline, eine bakteriologische Farbenstudie von Dr. P. G. Unna. Hamburg u. Leipzig, Leopold Voss. 1887.

Der Verfasser macht uns in der kleinen Broschüre mit seinen weiteren Untersuchungen über die Wechselbeziehungen zwischen Farbstoff und thierischem respective pflanzlichem Gewebe bekannt. Die grösstentheils hypothetischen Betrachtungen zerfallen in einen chemischen und einen bakterio-

logischen Theil. Von beiden Standpunkten aus machen sich gegen die Arbeit manche Bedenken geltend. Es soll das Verhältniss löslicher Salze zu den Abkömmlingen der Rosanilin- und Pararosanilinbasen chemisch kritisirt werden.

Anstatt uns nun mit den chemischen Thatsachen bekannt zu machen und dieselben durch analytitsche Belege zu stützen, eine Arbeit die auf 10 bis 20 Druckseiten hinreichend Platz gehabt hätte, ist in vorliegendem Hefte diese chemische Untersuchung recht unvollständig ausgefallen, das Ganze dagegen mit einer Weitschweifigkeit über 73 Druckseiten ausgesponnen. Es darf sich Niemand wundern, wenn der Forscher, für den solche Arbeiten veröffentlicht werden, sich zuletzt mit Grauen an das Lesen solcher belletristischer Arbeiten wagt und sich lieber mit den Thatsachen durch die Auszüge der Jahresberichte bekannt macht.

Bekannt ist, dass viele Farbstoffe durch Salze gefällt werden. Hier sind es die Rosanilin-Derivate, die durch Jodkalium, Jodjodkalium, Goldchlorid etc. gefällt und deren Fällungsproducte weiter auf ihre histochromatische Intensität untersucht sind. Die chemischen Untersuchungen sind in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Milk gemacht. Die Verfasser vergleichen die Fällungen der Farbstoffe durch Salze mit dem Aussalzen der Seife, kommen aber zu der Theorie, dass beide Vorgänge nicht conform sind, sondern dass die Farbstoffe mit den Salzen in chemische Beziehungen treten, die sich Verfasser nicht erklären können. Es wird behauptet, dass die ausgewaschenen Niederschläge mit Goldchlorid, wirklich Gold enthalten, dass die Niederschläge mit Jodkalium dagegen so wenig Asche gaben, dass dieselbe nicht untersucht werden konnte.

Aus 100 g Pararosanilin wurden 117 g Jodkalium-Pararosanilin erhalten. Die Entscheidung der Frage ob chemische Verbindung soll durch Elementar-Analyse entschieden werden; die Elementar-Analyse ist jedoch nicht gemacht. Sollte man da nicht auf indirectem Wege zum Resultat kommen dadurch, dass man eine bestimmte Menge Jod zusetzt und im Waschwasser den Rest Jod titrirt? —

Vom chemischen Standpunkte aus würde man zu entscheiden haben, ob katalytische oder Contactwirkungen, ob Substitutionen oder ob Anlagerungen stattfinden. Durch den indirecten Weg wäre man wenigstens im Stande, quantitative Beziehungen zwischen Salz und Farbstoff zu bestimmen. — Die Färbungen des Gewebes thierischen oder pflanzlichen Ursprungs werden als chemische Wirkungen betrachtet, ebenso die Färbung der Gespinnstfaser in der Küpe. Auch da wird die Farbstofflösung durch die Faser ausgefällt. Ein analoger Vorgang findet bei der Fällung der Farbe durch Kohle respective Fällung gelöster Salze durch Kohle statt. Sollten dieses auch chemische Verbindungen sein? — Bei letzteren Fällungen spricht man von Flächenwirkung oder von katalytischer Zersetzung.

So lange es nicht gelungen ist, die chemischen Verbindungen des Farbstoffes mit dem Färbungssubstrat darzustellen, so lange haben wir kein Recht, diesen Vorgang als ausschliesslich „chemischen Umsetzungsprocess“ zu erklären. Bis dahin hat die physikalische Erklärung dieselbe Berechtigung wie die chemische, und wahrscheinlich ist es, dass der Färbungsvorgang auf beiden Processen basirt, dass der gelöste Farbstoff durch die chemische Constitution des gefärbten Körpers, beeinflusst von demselben durch Flächenwirkung, niedergeschlagen wird.

Auf Seite 37 sagt Verf.: „Ich nehme also für die Farbstoffe einen ganz besonderen Modus chemischer Bildung als möglich und thatsächlich bestehend an, der sich an einer rein physikalischen Oberflächenattraction durch die ganz bestimmte unabänderliche Neigung zu einzelnen Gewebselementen, zu gewissen chemischen Substanzen auszeichnet, von der absoluten Herrschaft des chemischen Aequivalents jedoch in weiten Grenzen frei ist.“

Chemische Verbindungen, die von der Herrschaft des chemischen Aequivalents in weiten Grenzen frei sind —! — ein schöner Gedanke!

Der bacteriologische Theil beschäftigt sich vorwiegend mit der Färbung der Leprabacillen, — vielleicht ist dieses Grund, die Arbeit unter „dermatologische Studien“ zu stellen.

Durch die „Jod-Pararosanilin“-Methode des Verfassers werden in diversen Bacillen kürzere Glieder — Coccen — nachgewiesen, welche bei Anwendung der ursprünglich Gram'schen Methode nicht zu erkennen waren.

Verf. benutzt zur Entwicklung von Jod aus Jodkalium H^2O^2, Lutz mit demselben Erfolg der Färbung dagegen rauchende Salpetersäure. Die Bacillen, welche eine Coccen-Structur mittelst der Färbung erkennen lassen, nennt Verf. „Coccothrix.“ Es ist schon lange bekannt, dass viele Pilzhyphen und viele Bacillen durch Einwirkung von Jod mehr oder weniger leicht in kurze Glieder zerfallen. Buchner wies dieses z. B. schon vor Jahren von den Milzbrand- und Heubacillen nach.

Sollte man nun berechtigt sein, alle mikroskopisch nachweisbaren Structurbilder, die in den leicht veränderlichen plasmatischen Geweben und Zellen durch Einwirkung starker chemischer Agentien hervorgerufen werden können, als praeexistirend hinzustellen? Ich glaube kaum, und bin der Ansicht, dass vieles, was uns das mikroskopische Bild zeigt, erst künstlich durch die Einwirkung starker Agentien erzeugt ist. Speciell dürfte dieses der Fall sein bei Einwirkung rauchender Salpetersäure oder von Jod im statu nascendi.

Verf. sucht derartige Einwendungen freilich auf Seite 58 zu widerlegen, weil die Leprabacillen diesen Zerfall nur dann zeigen, wenn sie erst mit Farbe und dann mit Jod behandelt werden und nicht bei umgekehrter Reihenfolge der Reagentien, so sollen die Coccen in dem Bacillus vorgebildet sein. Nun — die Möglichkeit ist ja nicht ausgeschlossen, die Beweise für die Hypothese stehen jedoch noch auf sehr schwachen Füssen.

Das Gute an vorliegender Studie wird jeder Leser derselben selbst herausfinden, auf die Mängel aufmerksam zu machen, sollte der Zweck dieser Besprechung sein.

Die Broschüre ist technisch gut ausgestattet und für 2 Mark käuflich.

Grossneuhausen. *Marpmann.*

Helfenberger Annalen 1886. Herausgegeben von der Papier- und chemischen Fabrik Eugen Dieterich in Helfenberg bei Dresden. Dresden, 1887.

Wie allgemein bekannt, enthielten die alljährlich erscheinenden Geschäftsberichte der Helfenberger Fabrik neben den rein geschäftlichen Notizen stets auch eine Anzahl sehr werthvoller wissenschaftlicher Mittheilungen. In diesem Jahre ist der wissenschaftliche Theil zum ersten Male abgetrennt worden und erscheint als besondere, 63 Seiten umfassende Schrift unter dem Titel „Helfenberger Annalen“. Die Annalen enthalten: a) Bericht über die Thätigkeit des Helfenberger analytischen Laboratoriums, b) Specielle Mittheilungen. Aus dem „Bericht“ ist zu ersehen, dass im vorigen Jahre nicht weniger als 1811 analytische Untersuchungen von Rohmaterialien und den daraus hergestellten Präparaten ausgeführt wurden. Von den „speciellen Mittheilungen“ sind, der besseren Uebersicht wegen, einige in den Monatsbericht dieses Heftes des Archivs aufgenommen worden, soweit dieselben aber Reproductionen von schon früher in Fachzeitschriften erschienenen grösseren Abhandlungen (z. B. die ausgezeichneten Arbeiten über den Alkaloïdgehalt der narkotischen Extracte und über Opiumprüfung) sind, haben auch diese bereits ausführliche Besprechung im Archiv gefunden.

Dresden. *G. Hofmann.*

Neues Pharmaceutisches Manual von Eugen Dieterich. 344 Seiten gross Octav, mit vollständigem alphabetischen Sachregister, Berlin, Verlag von J. Springer, 1887. Preis elegant gebunden 7 Mark.

Als der Verfasser vor etwa 2 Jahren in der Pharmaceut. Centralhalle mit der Veröffentlichung seines Neuen Manuals begann, gab er der Ueber-

schrift noch den Zusatz: „Eine Sammlung erprobter Vorschriften mit besonderer Berücksichtigung zeitgemässer Handverkaufsartikel.“ Nachdem das Manual vollendet und vielseitigen Wünschen entsprechend in Buchform gebracht worden ist, kann zum Lobe desselben kaum etwas Besseres gesagt werden, als dass der eben angeführte Satz zur Thatsache geworden ist. Das Dieterich'sche Manual zeichnet sich in vielen Stücken vor anderen ähnlichen Werken aus; es giebt keine Vorschrift, die nicht vorher erprobt und wenn nothwendig nach Bedürfniss geändert worden ist; es vermeidet alle unbestimmten Angaben für Menge, Zeit, Temperatur etc.; und es enthält ganz besonders ausgearbeitete Vorschriften für eine grosse Anzahl Artikel, die in keinem anderen Manual zu finden sind, wie beispielsweise für Verbandstoffe und Tinten.

Das Dieterich'sche Manual ist ein durch und durch praktisches Buch, welches die Anschaffungskosten sicher und reichlich lohnt.

Dresden. *G. Hofmann.*

Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten, insbesondere den Nutzpflanzen, von A. Engler u. K. Prantel unter Mitwirkung zahlreicher hervorragender Fachgelehrten. Leipzig, Verlag von Wilh. Engelmann.

Die erste Lieferung — 3 Bogen mit 167 Einzelbildern und 38 Figuren — behandelt die Palmen, bearbeitet von A. Drude-Dresden. Nach Angabe der auf dieselben bezüglichen wichtigsten Literatur folgt zunächst eine Charakteristik der Familie nebst Besprechung der für die systematische Eintheilung derselben überaus wichtigen Vegetationsorgane in ihren Entwickelungsstadien. Hieran schliesst sich eine Beschreibung der so vielfach wechselnden Stammformen und deren anatomisches Verhalten, der für die Bestimmung der Familien charakteristischen Blätter — eine specielle Blatt-Terminologie —, der Wurzel, der Blüthenverhältnisse, der Frucht und der Samen. S. 24—26 werden die verwandtschaftlichen Beziehungen der Palmen, ihre Bedeutung für den menschlichen Haushalt und deren Verbreitung in der alten und neuen Welt besprochen. Darauf folgt die Eintheilung in Familien und Unterfamilien und Charakteristik der einzelnen Species.

Die zweite Lieferung enthält S. 1—8 die Juncaceen, bearbeitet von F. Buchenau-Bremen, — die Stemonaceae (Roxburghiaceae) und Liliaceae, beide bearbeitet von A. Engler-Breslau. Aehnlich der ersten Lieferung wird zuerst der betreffende Literaturnachweis gegeben, dann die Charakteristik der Familie, Vegetationsorgane, anatomisches Verhalten, Blüthenstand, Frucht, Samen und geographische Verbreitung besprochen, dann die Eintheilung der Familien in die verschiedenen Gattungen und deren Charaktere aufgeführt. Bei jeder derselben werden die wichtigsten Species je nach der betreffenden Untergattung kurz beschrieben und dabei Vorkommen und etwaige Verwendung berücksichtigt. Auch in dieser Lieferung sind 132 Einzelbilder und 32 Figuren behufs Erläuterungen beigegeben. Die beiden Herausgeber haben sich die grosse Aufgabe gestellt, nicht nur den Botanikern von Fach, sondern auch allen, die durch ihre Lebensstellung oder aus Neigung sich mit dieser Wissenschaft befreundet und vertraut gemacht, ein Bild der gesammten Pflanzenwelt vorzuführen, wie zur Zeit noch keines vorliegt. Die Namen der Herausgeber, wie auch der Mitarbeiter bürgen dafür, dass das schöne Werk in gleich vortrefflicher Weise fortschreiten und den an dasselbe gestellten Erwartungen entsprechen wird. Die Holzschnitte sind fein und sauber, sie geben ein anschauliches Bild der betreffenden Pflanze, Druck und Papier sind dem Werke angemessen.

Jena. *Bertram.*

Berichtigung. S. 431 Z. 1 v. U. muss es heissen „Eisenchlorür“ statt chlorid.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. Juni. 2

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 12. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 12.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

Ausgegeben den 30. Juni.

C. Bücherschau.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaction (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mittheilungen an die Archiv-Verwaltung (Med.-Ass. Pusch in Dessau) einzusenden.

Im Selbstverlage des Vereins. — In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.

Anzeigen.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 12. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Strassburg.

I. Bemerkungen über das Lithiumcarbonat.

Von F. A. Flückiger.

Das Lithium und seine Verbindungen bilden im chemischen System eine Uebergangsstufe zwischen der Gruppe der Alkalimetalle im engeren Sinne und derjenigen des Magnesiums. Die Zusammengehörigkeit des Lithiums zu der ersteren Gruppe wird gewöhnlich mehr betont als seine Beziehungen zu dem Magnesium. Man begnügt sich oft, die Carbonate (und Phosphate) dieser beiden Metalle zu vergleichen, welche in der That Aehnlichkeiten genug darbieten. In Betreff des Lithiumcarbonates wird neben seiner beschränkten Löslichkeit auch wohl hervorgehoben, dass es in mässiger Glühhitze schon Kohlendioxyd abgibt und dieses nachher nicht wieder anzieht.

Ich habe schon 1879 in meiner „Pharmaceutischen Chemie" (Berlin, Gärtner's Verlag), Seite 582, gezeigt, dass diese Uebereinstimmung mit dem Magnesiumcarbonat viel weiter geht. Nach meinen Versuchen genügt es schon, Lithiumcarbonat in siedendem Wasser anhaltend zu erhitzen, um Kohlendioxyd auszutreiben. Wie weit man das Carbonat auf diese Weise des CO^2 berauben kann, habe ich nicht endgültig festzustellen unternommen, die Entwickelung des Kohlendioxydes lässt sich bei einigen Grammen Lithiumcarbonat und reichlichen Wassermengen tagelang verfolgen; das Mass der Gasentwickelung wird ohne Zweifel im höchsten Grade beeinflusst sein von der Art und Weise der Ausführung des Versuches.

Das Verhalten des Lithiumcarbonates bei trockener Erhitzung ist von Dittmar[1] näher geprüft worden. Einer solchen Untersuchung stellen sich einige Schwierigkeiten entgegen. Anfangs gibt das Carbonat in der Glühhitze rasch CO^2 aus, aber sehr bald nimmt die Gasmenge stark ab. Durch einen trockenen Wasserstoffstrom lässt sich die Gasentwickelung wieder beleben, doch ist es nicht gelungen, die ganze Menge CO^3Li^2 in Oxyd Li^2O zu verwandeln, wie denn überhaupt die Eigenschaften dieser Verbindung, Lithiumoxyd, noch weit weniger erforscht sind, als diejenigen der Oxyde des Natriums und Kaliums. Sicher ist, dass das Oxyd des Lithiums sich durch geringe Löslichkeit in Wasser und durch Unschmelzbarkeit höchst auffallend von den Oxyden der Alkalimetalle entfernt und dem Magnesiumoxyd nähert. Am angeführten Orte habe ich auch darauf hingewiesen, dass das Lithiumcarbonat mit dem Oxyde eine durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Verbindung liefert, welche weder vom Magnesium noch vom Natrium oder Kalium bekannt ist. Die Zusammensetzung dieses muthmasslichen „basischen" Lithiumcarbonates wäre noch auszumitteln. Wahrscheinlich handelt es sich nicht nur um eine einzige solche Verbindung; je nach der Dauer und dem Grade der Erhitzung wird das Verhältnis zwischen CO^3Li^2 und Li^2O sich verschieden gestalten.

Man überzeugt sich leicht, dass Platingefässe bei derartigen Versuchen durch das Lithiumoxyd stark angegriffen werden, sofern man nicht den Sauerstoff ausschliesst. Ueberraschend war mir ferner die Wahrnehmung, dass auch Silber von schmelzendem Lithiumcarbonat sehr stark mitgenommen wird, eine Eigenschaft, welche weder den Oxyden des Kaliums und Natriums, noch auch dem Magnesiumoxyd zukommt.

Nach Analogie der sogenannten Bicarbonate des Natriums, Kaliums, Rubidiums und Caesiums wird auch von dem Bicarbonate des Lithiums, CO^3HLi, gesprochen. Aber auch hier schliesst sich das Lithium durchaus dem Magnesium an; niemand hat jenes angebliche saure oder doppelte Lithiumcarbonat gesehen, so wenig als ein Bicarbonat des Magnesiums. Solche Verbindungen sind nicht darstellbar. Es ist zwar richtig, dass man reichlich Magnesiumcarbonat und Lithiumcarbonat in wässerige Lösung bringen kann,

---

1) Pharmaceutical Journal XV (London, 1884) 28, aus dem Journal of the Society of Chemical Industry, May 29.

wenn man die Flüssigkeit mit Kohlensäure sättigt, aber es gelingt nicht, aus derselben die fraglichen Bicarbonate zu gewinnen. Bei langsamster, freiwilliger Verdunstuug der Auflösung bleibt doch nur, im Falle des Lithiums, CO^3Li^2, und zwar wasserfrei zurück. Denn ein wasserhaltiges Carbonat bildet das Lithium, sehr im Gegensatze zu den andern alkalischen Carbonaten, durchaus nicht. Auch Goldammer's Erfahrungen [1] sprechen wieder gegen die Möglichkeit, das Salz CO^3HLi darstellen zu können.

Bemerkenswerth ist ferner, dass sogar das krystallisirte Hydroxyd $LiOH + OH^2$ nach Lunge und Näf [2] bei 115° das Wasser nicht zurückzuhalten vermag.

Man kann also nur sagen, dass das Carbonat des Lithiums von kohlensäurehaltigem Wasser reichlicher aufgenommen wird als von reinem Wasser. Dieses wird wohl bei den meisten andern Carbonaten (und vermutlich noch bei andern Verbindungen mehr) zutreffen, kaum aber für flüssiges, wasserfreies Kohlendioxyd gelten.

Von praktischem Interesse ist das Verhalten des Lithiumcarbonates zu Wasser. Die Auflösung des Salzes erfolgt anfangs ziemlich rasch, wenn man es in Wasser von 10° bis 25° einträgt, verlangsamt sich aber bald. Wartet man jedesmal die vollständige Auflösung des Carbonates ab, bevor man, z. B. in 200 ccm Wasser, wieder einige Centigramme des Salzes einträgt, so muss man tagelang, unter öfterem Schütteln, fortfahren, bis die Sättigung erreicht ist. Auch umgekehrt löst sich eine gegebene Menge Lithiumcarbonat langsam in einem zur Auflösung genügenden Volum Wasser, mit welchem man das Salz fleissig schüttelt. So kam es wohl, dass man annahm, es seien z. B. bei 15° mindestens 100 Theile Wasser erforderlich, um 1 Theil Lithiumcarbonat aufzulösen.

Die neuesten Versuche über diese Frage, welche zu meiner Kenntnis gekommen sind, [3] finden sich in den Referaten der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1884, S. 406. J. Bewad gibt an, dass 1 Th. sorgfältig gereinigten kohlensauren Lithiums bei den nachstehenden Temperaturen die beigesetzten Mengen Wasser zur Lösung erfordere:

---

1) Archiv der Pharm. 224 (1886) 405, aus Pharm. Centralhalle.

2) Annalen der Chemie 219 (1883) 147.

3) Während des Druckes finde ich noch C. N. Draper's Angaben in Pharm. Journ. XVII (1887) 883, aus Chemical News No. 15: 1 Theil Lithiumcarbonat verlangt 67,6 Th. Wasser bei 15° und 131,3 bei 100°.

bei 0°	. . . .	64,97
- 10°	. . . .	71,83
- 20°	. . . .	75,25
- 50°	. . . .	84,67
- 75°	. . . .	115,47
- 100°	. . . .	137,36.

Bei 102° sollen wieder, je nach der Dauer des Versuches, schon 106 bis 125 Th. Wasser genügen und von dem Salze CO^3HLi wird behauptet, es sei bei 13° in 18 Th. Wasser löslich.

Mit grösserer Bestimmtheit als bisher angenommen wurde, zeigt Bewad demnach, dass die Löslichkeit des Lithiumcarbonates mit der Erhöhung der Temperatur abnimmt. Doch habe ich an der angeführten Stelle erwähnt, dass eine z. B. bei 15° gesättigte Auflösung des Carbonates sich z. B. bei 100° keineswegs sofort trübt. Aber schon bei kurzem Stehen auf dem Wasserbade scheiden sich bald schöne Prismen des Carbonates ab, welche zwar nur die Länge eines Millimeters oder nicht viel mehr erreichen, jedoch auf anderem Wege nicht so gut zu erhalten sind. Unter dem Mikroskop zeigt dieses Lithiumcarbonat ungleich sechsseitige Säulen[1], deren eines Ende bisweilen einen einspringenden Winkel darbietet. Derartige Krystalle sind also wohl Zwillingsbildungen. Das andere Ende jener Prismen pflegt sehr kurz zugeschärft zu sein.

Um reines Lithiumcarbonat darzustellen, scheint es mir daher am besten, es aus einer bei möglichst niedriger Temperatur gesättigten Auflösung durch Erwärmung auf ungefähr 90° abzuscheiden und sogleich abzufiltriren. Unterlässt man dieses, so lösen sich die Kryställchen in der erkaltenden Flüssigkeit allmälig wieder auf.

Wie manche andere Salze ist auch das hier besprochene Carbonat im Stande, übersättigte Lösungen zu bilden. Ich liess einen ansehnlichen Ueberschuss desselben monatelang unter fleissigem Schütteln mit viel Wasser stehen, wobei die Temperatur zwischen 15° und 25° wechselte. Die endlich bei ungefähr 20° filtrirte Lösung blieb in einem sehr weiten Becherglase, worin sie anfangs eine Schicht von vielleicht 7 cm Höhe bildete, wiederum ein halbes Jahr stehen, indem das Glas mit Filtrirpapier bedeckt war, um das Wasser langsam verdunsten zu lassen. Erst nach einigen Wochen hatte an den Wandungen eine geringe Ausschei-

1) Durchaus nicht Würfel! Gmelin-Kraut, II. (I. Abthlg., 1886) 240.

dung von Carbonat begonnen, welche im Laufe von 6 Monaten langsam zunahm und unter dem Mikroskop strahlenförmige Gruppen von kleinen Krystallnadeln zeigte. Es war demgemäs zu vermuten, dass die auf angegebene Art concentrirte Salzlösung nunmehr reicher an Carbonat geworden sein müsse. Ich bestimmte diese durch Eindampfen der Lösung im Wasserbade und nachheriges Austrocknen des Rückstandes über Schwefelsäure. Es ergab sich, dass 51,115 g der Salzlösung 1 g Lithiumcarbonat enthielten; das spec. Gew. der ersteren betrug 1,0223 bei 15°. Die gleiche Auflösung wurde nach einigen weiteren Wochen wieder geprüft; bei 1,0278 spec. Gew. enthielt sie jetzt 1 g Carbonat in 15,57 g. Ein neuer Versuch, welcher im Gange ist, soll lehren, wie weit eine solche Concentration eigentlich getrieben werden kann.

Bei 15° gesättigte Lösung ergab mir einmal 1,0137, ein anderes Mal 1,0144 spec. Gew.; die erstere enthielt 1 g Lithiumcarbonat in 71,47 g, die zweite 1 g CO^3Li^2 in 69,97 g Wasser. Die beiden letzteren Zahlen stimmen, wie man sieht, genügend mit den oben erwähnten Angaben Bewad's überein. Ebenso fand ich bei 0° 1 Th. Lithiumcarbonat in 64,60 Th. Wasser und diese sorgfältig gesättigte Lösung zeigte bei 0° ein spec. Gew. von 1,0168, bei 15° ergab sich für die gleiche Lösung 1,0160 ohne dass eine Ausscheidung von Salz stattgefunden hatte.

Eine Auflösung von frisch geglühtem Natriumcarbonat in 50 Th. Wasser zeigte ein spec. Gew. von 1,0208 bei 15°; ist das Lithiumcarbonat mit Natriumcarbonat verfälscht, so wird dieses letztere leicht so reichlich in Wasser übergehen, womit man die Probe auszieht, dass das spec. Gewicht des Filtrates mehr betragen muss, als dasjenige, welches eine Auflösung von reinem Lithiumcarbonat jemals darbieten kann. Um diese Schlussfolgerung weiter zu prüfen, löste ich 1 Th. CO^3Na^2 in 50 Th. der bei 15° gesättigten Lithiumcarbonatlösung auf und fand nun das spec. Gew. der Flüssigkeit auf 1,0289 erhöht.

Man wird also das specifische Gewicht der Auflösung des Lithiumcarbonates auch zur Beurtheilung dieses Präparates herbeiziehen können, wenn man mit demselben eine zur Auflösung bei weitem nicht hinreichende Menge Wasser schüttelt. In dieses würde z. B. Natriumcarbonat so reichlich übergehen, dass das spec. Gew. des Filtrates alsbald die Zahl von 1,0137 übersteigen müsste.

Bei einem bezüglichen Versuche schüttelte ich 0,1695 g frisch geglühten kohlensauren Natriums mit 4,2375 g (also 4 Proc. Natriumcarbonat) Lithiumcarbonat und 100 ccm Wasser bei 15⁰ und filtrirte nach einem Tage. Die Lösung zeigte bei 15⁰ ein spec. Gewicht von 1,0166; 61,2 Theile derselben hinterliessen nach dem Eintrocknen auf dem Wasserbade 1 g Salz, in welchem nun so viel Natriumcarbonat vorhanden war, dass eine Probe des Salzgemenges, am Platindraht in die Gasflamme eingeführt, zunächst nur die gelbe Natriumfärbung erkennen liess.

Da bei den hier besprochenen Versuchen oftmals Auflösungen von Lithiumcarbonat abzudampfen waren, so habe ich mich auch überzeugt, dass eine bei 15⁰ gesättigte Auflösung des genannten Salzes in einem Kolben auf dem Wasserbade tagelang erwärmt werden kann, ohne Kohlendioxyd auszugeben; dass dieses aber beim Kochen erfolgt, wurde oben auseinandergesetzt.

Die in Pharmacopoea Germanica vorgeschriebene Prüfung des Lithiumcarbonates ist von der Pharmacopöe-Commission des Deutschen Apotheker-Vereins wesentlich verbessert worden. Nach meinen Erfahrungen kann nun recht gut auch das spec. Gewicht der gesättigten Auflösung des Carbonates geprüft werden. Wie oben gezeigt, stellt sich dasselbe auf höchstens 1,0137 bei 15⁰. Wenn man also das Carbonat mit dem zwanzigfachen Gewichte Wasser unter fleissigem Schütteln bei 15⁰ stehen lässt, so wird im Laufe einer oder zweier Stunden die völlige Sättigung kaum erreicht, die Lösung wird demnach meistens weniger als 1,013 spec. Gew. zeigen. Dieses wird aber durch solche Salze sehr bald erhöht, welche in Wasser reichlich löslich sind. Meine Prüfungsmethode wird wesentlich verschärft, wenn man das Lithiumcarbonat kurze Zeit in lose geschlossenem Kolben mit 20 Th. Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Alsdann geht noch weniger des Carbonates in Lösung, das Filtrat, auf 15⁰ gekühlt, wird also immer ein spec. Gew. unter 1,0130 zeigen.

Bei der Ausführung dieses Versuches blieben ungefähr 500 ccm der bei 15⁰ gesättigten Auflösung des Lithiumcarbonates einen halben Tag in einem Kolben (mit aufgebundenem Korkstöpsel) im Wasserbade stehen, so dass das Thermometer unverrückt 90⁰ zeigte. Alsdann goss ich die Flüssigkeit durch ein Faltenfiltrum und liess sie auf 15⁰ erkalten. Als spec. Gewicht ergab sich nur 1,0090; man ersieht, dass eine so geringe Zahl bezeichnend genug ist. In

dieser, bei 90° erhaltenen Auflösung war 1 Th. Lithiumcarbonat enthalten in 111,3 Th. Wasser.

Man wird also zum Zwecke der Prüfung des Salzes untersuchen, ob es sich bei 15° in 70 Th. Wasser oder wenig mehr auflösen lässt und anderseits feststellen, dass das spec. Gewicht seiner bei 90° bereiteten Auflösung so gering ist, wie eben erwähnt. Da es hierbei auf eine Beimischung von reichlich löslichen Salzen abgesehen ist, so wird man gut thun, das Carbonat z. B. mit dem zehnfachen Gewichte Wasser bei 90° zu behandeln.

Als eine fernere Eigentümlichkeit des Lithiumcarbonates erscheint endlich auch die schon oben, S. 510, angeführte Schmelzbarkeit desselben, welche schon mittelst des einfachsten Weingeistlämpchens im Glasrohre gezeigt werden kann. Die Carbonate des Natriums und Kaliums lassen sich auf diese Art eben so wenig schmelzen als das Magnesiumcarbonat; die blätterige Krystallmasse, welche das Lithiumcarbonat unter jenen Umständen liefert, ist in der That sehr bezeichnend.

II. Ueber das ätherische Oel des schwarzen Pfeffers.

Von L. A. Eberhardt.

Das in Untersuchung genommene Oel, dargestellt von dem Hause Schimmel & Co. in Leipzig, besass den eigentümlichen Pfeffergeruch und zeigte grünliche Färbung; spec. Gewicht bei 15° = 0,87352.[1] Lackmus wurde durch das Oel nicht verändert; bei — 20° blieb letzteres klar. Es wurden Versuche angestellt, um die Ursache der grünlichen Färbung zu ermitteln und zwar mit dem Oele selbst und mit einem höher siedenden Antheile desselben. Im Spectroscop konnten keine Absorptionsstreifen bemerkt werden, also war Chlorophyll nicht vorhanden und ebenso wenig ergab sich ein Kupfergehalt.

Mit Alkohol von 0,830 spec. Gew. mischt sich das Oel nicht, wohl aber schon bei Zusatz von wenig Aether; im Polaristrobometer

---

1) Lucä (Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker 1822 p. 81) hatte aus weissem Pfeffer 1,61 Proc. Oel von 0,9932 bei 1,000 spec. Gew. erhalten.

2) Schon Dumas fand, dass dem Pfefferöl die Formel C^4H^{16} zukomme, indem er C 87,9 und H 11,7 erhielt. Journ. für pract. Chem. Bd. IV. 435 (1835).

zeigte das Oel bei 22° eine Linksdrehung um 3,2° bei 100 mm Röhrenlänge und um 1,6° bei 50 mm Röhrenlänge.

Die Elementaranalyse [2] des über $CaCl^2$ getrockneten Oeles ergab

H 10,81 Proc.
C 87,26 -

Angewandte Substanz 0,1557

H^2O 0,1676 = 0,0186 H
CO^2 0,4978 = 0,1357 C.

Das Oel im Ganzen entspricht der Zusammensetzung der Terpene:

	Rechnung	
10 C	120	88,23
16 H	16	11,77
	136	100,00.

Bei der Rectification des Pfefferöles ging ein ganz geringer Theil bei ca. 160° über; nachher wurden folgende Anteile getrennt:

1 Theil	I Fraction	bis 170°	vollkommen farblos,
2 -	II -	170 bis 176°	
1/2 -	III -	176 - 180°	
1/2 -	IV -	180 - 190°	schwach grün gefärbt,
1 1/4 -	V -	190 - 250°	grün,
1/2 -	VI -	250 - 310°	braungrün.

Ueber 310° blieb ein brauner, zäher Rückstand, in welchem ein Phenol nicht nachzuweisen war.

1. Fraction.

Bei wiederholter Destillation der ersten und zweiten Fraction wurde schliesslich ein Antheil erhalten, welcher bei 169°,5 bis 171° siedete und das spec. Gew. 0,858 bei 20° C. zeigte.

Die Elementaranalyse dieses über $CaCl^2$ nochmals getrockneten Oeles (angewendete Menge 0,2320 g) ergab folgende Zahlen:

CO^2 = 0,7412 = C = 0,2021
H^2O = 0,2504 = H = 0,0278.

Gefunden
C 87,12
H 11,99.

Diese erste Fraction drehte die Polarisationsebene etwas stärker nach links als das rohe Oel, nämlich um 7,°6 bei 100 mm Röhrenlänge und 3,°9 bei 50 mm.

Diese Fraction, bei vermindertem Luftdrucke rectificirt, lieferte ein unter gewöhnlichem Drucke bei 164° bis 165° siedendes Terpen.

Die theoretische Dampfdichte des Terpens, $C^{10}H^{16}$, ist bekanntlich = 4,73, bezogen auf Luft. Zwei Versuche, ausgeführt mit der zwischen 169,⁰5 und 171⁰ erhaltenen Fraction des Pfefferöles, ergaben genügende Uebereinstimmung auch in dieser Hinsicht. Die Dampfdichtebestimmung wurde im Anilinbade (183⁰) nach der Hofmann'schen Methode vorgenommen wie folgt:

$$d = \frac{m}{v} \frac{1 + 0{,}00367 \cdot t}{0{,}001293} \quad \frac{760}{b - h - e}.$$

1. Versuch.

m = Gewicht der Substanz = 0,0930,
t = Temperatur des Dampfes 183⁰,
v = Volumen in ccm 55,49,
b = Aeusserer Barometerstand auf 0⁰ reducirt 749,16
h = Höhe der Hgsäule über welcher sich der Dampf befindet (ebenfalls reducirt) 401,4,
e = Spannkraft des Hgdampfes 10,2, für Temperatur t = **4,87** (theoretisch = 4,73).

2. Versuch.

m = 0,1218,
t = 183⁰,
v = 71,25,
b = 760,9,
h = 400,8,
e = 10,2,
= **4,80.**

Die übrigen Fractionen zeigten in Bezug auf das polarisirte Licht ein ähnliches Verhalten wie die erste Fraction, nämlich:

die II. Fraction drehte die Ebene nach links um 5,9⁰ bei 100 mm Röhre,
- III. - - - - - - - 6,2⁰ - - -
- V. - - - - - - - 7,0⁰ - - -
- VI. - - - - - - - 4,4⁰ - - -

Die höher siedenden Antheile liessen keine Strahlen mehr durch.

Da die niedrig siedenden Fractionen (bei 190⁰) dasselbe Verhalten zeigten, wie die erste Fraction, so wurden nur die beiden höchsten Fractionen noch der Analyse unterworfen.

Fraction VI von 0,90419 spec. Gew. bei 15,⁰5 ergab Folgendes:

Angewandte Substanz: 0,1347		Gefunden
CO^2	0,4376 = C 0,1193	88,60 Proc.
H^2O	0,1262 = H 0,0140	10,40 -

Das bei 260—310° übergehende Product von 0,9377 spec. Gew., gab bei der Elementaranalyse ähnliche Zahlen.

Terpin des Pfefferöles.

$$C^6H^8(OH)^2<\begin{matrix}C^3H^7\\CH^3\end{matrix} + H^2O.$$

Das hier angewandte Verfahren war das von Tilden[1] angegebene: Salpetersäure (1,400 spec. Gew.) 2 Vol., Methylalkohol 2 Vol., Öl 5 Vol.

Die Salpetersäure wird dem mit Methylalkohol vermischten Öle langsam, unter starker Abkühlung zugegeben. Nach öfterem, tüchtigen Schütteln (während 2 Tagen) wird die Flüssigkeit auf eine flache Schale gegossen und von Zeit zu Zeit mit Methylalkohol verdünnt.

Das unter 176° siedende Öl gab auf diese Weise rascher Krystalle von Terpinhydrat, als nach anderen Methoden, die ich versuchte. Dieses Terpinhydrat schmilzt nicht unter 100°. Denn, Krystalle in ein Glasrohr gebracht und längere Zeit hindurch mit siedendem Wasser in Berührung, gaben keine Schmelzung zu erkennen. Ich fand, dass das Terpinhydrat bei 104° anfängt zu schmelzen und bei 115° erst vollständig geschmolzen ist. Es versteht sich, dass das Terpinhydrat hierbei in ein Anhydrid übergeht und dass also 115° nur als Schmelzpunkt des Anhydrids angesehen werden darf.

Somit stimmt das Terpinhydrat des Pfefferöls mit demjenigen des Terpenthinöles überein.

Das Tetrabromid des Terpens.

$$C^{10}H^{16}Br^4.$$

Diese Verbindung, welche durch Wallach's[2] schöne Untersuchungen (1884) zur Charakterisirung der Terpene so wichtig geworden ist, wurde nach mehreren misglückten Versuchen doch endlich gut krystallisirt erhalten.

Dem bei 176 bis 180° siedenden Pfefferöle, welches mit Alkohol und Aether verdünnt war, wurde bei —20° tropfenweise Brom

---

1) Journal of the Chemical Society I (London, 1878) 247 und daraus in Fittica's Jahresberichte 638.

2) Annalen der Chemie 225, 318; 227, 277.

im Ueberschusse zugesetzt, worauf sich langsam ein krystallinischer Brei ausschied, welcher am nächsten Tage gesammelt werden konnte und mehrmals umkrystallisirt, glänzende, weisse, bei 122° bis 123° schmelzende Blättchen lieferte.

Die unter 180° siedenden Terpene lieferten weder mit Chlorwasserstoff noch mit Jodwasserstoff krystallinische Producte. Schon Capitaine und Soubeiran[1] haben nur flüssige (Chlorwasserstoff-) Verbindungen zu erhalten vermocht.

Eine Einreihung des Terpens in das von Wallach vorgeschlagene System,[2] ist nicht möglich, da der Siedepunkt für die Pinēngruppe zu hoch liegt und wiederum zu niedrig für die Dipentengruppe, wohin das Pfefferterpen dem Bromproducte nach gehören würde.

Das Oel des Pfeffers besteht also aus einem schwach links drehenden Terpen und höher siedenden isomeren Verbindungen.

III. Nachweisung des Jods in Laminaria.

Von F. A. Flückiger.

Man lehrt und lernt ja wohl gewöhnlich, dass das Jod von den grossen Meerestangen geliefert werde, welchen die merkwürdige, noch unerklärte Fähigkeit zukommt, sich jenes Element aus den im Meereswasser gelösten Salzen anzueignen. Die Tange sind, wie es scheint, in höherem Grade auf das Jod angewiesen, als andere Meeresbewohner und unter den ersteren besitzen wieder vorzugsweise die Laminarien jene Eigenschaft der Jodaufspeicherung. Man darf daher nicht einfach die „Meeresalgen“ als Material zur Gewinnung des Jods nennen, sondern es ist zu beachten, dass die Laminaria-Arten am meisten Jod aufnehmen; nur die Laminarien dienen zur Darstellung von Kelp und Varec, woraus sich Jod gewinnen lässt, d. h. in einer Menge, welche die mühsame Arbeit lohnt.

Die Arbeiten von Allary[3] und Wheeler[4], so wie von Stanford[5] zeigen, dass namentlich die noch so oft als Jod gebend

---

1) Journal de Pharmacie P. 26. (1840).

2) Annalen der Chemie Bd. 227. p. 300 ff.

3) Bulletin de la Société chimique de Paris. 35 (1881) 11 und daraus (unklar) in Fittica's Jahresberichte der Chemie 1881. 1257.

4) Pharm. Journal XII. (1882) 643.

5) Ebenda XIII. (1883) 1038 und XIV. (1884) 1050.

bezeichneten Fucus-Arten für die fabrikmässige Darstellung desselben als zu arm an Jod ausser Betracht fallen. Noch viel mehr gilt dieses für die Florideen, wenigstens für Chondrus crispus, das Carrageen; kein Mensch hat je daran gedacht, diese letztere Floridee, welche ja auch massenhaft zu Gebote stände, für die Jodfabrikation herbeizuziehen. Das gleiche gilt auch wohl, nach Wheeler, von Rhodymenia palmata Greville, („Fucus palmatus"). Dennoch vererbt sich die Sage, dass Kelp und Varec vorzüglich aus Fucus-Arten gebrannt werden, von Buch zu Buch. Es wäre ganz verdienstlich, wenn ein Chemiker, welchem die Tange und Florideen in lebendem Zustande bequem zur Verfügung stehen, die Aufnahme des Jods und dessen Verbreitung in den erwähnten Meeresbewohnern sorgfältig untersuchen würde. In welcher Form wandert das Jod in die Pflanzen? Als jodsaures Kalium, jodsaures Natrium oder als Jodid?

Die practische Bedeutung dieser Fragen ist allerdings nunmehr in den Hintergrund getreten, seitdem die Mutterlaugen, welche bei der Fabrication des Chilisalpeters erhalten werden, in bequemerer Weise Jod liefern; für die Pflanzenphysiologie bleiben aber die hier angedeuteten Probleme interessant genug.

Da die Laminaria, mag man die betreffende Art oder Form als L. Cloustoni, L. digitata oder L. hyperborea [1] bezeichnen, auch sonst vom pharmaceutischen Standpuncte aus in Betracht kommt, so ist diese gerade am bequemsten zur Hand, wenn es darauf abgesehen ist, das erwähnte Verhalten der grossen Tange zum Jod zu veranschaulichen.

Bei einer andern Gelegenheit [2] habe ich bereits gezeigt, dass man schon im Decocte von nur 5 Gramm Laminariastielen das Jod nachweisen kann, obgleich es sich wohl immer nur um einige wenige Promille [3] desselben, im günstigsten Falle, handeln wird. Bei der ganz ungemeinen Empfindlichkeit der Jodreactionen war wohl anzunehmen, dass eine noch geringere Menge Laminaria zu dem Versuche genügen könne. Ich finde nun in der That, dass schon 1 Decigramm Laminaria zu dem gedachten Zwecke ausreicht, eine Kleinigkeit, welche den Versuch um so auffälliger erscheinen lässt, als er am Ende auch noch mit 5 Centigramm gelingen kann.

---

1) Foslie, Die Laminarien Norwegens. Christiania 1884.

2) Pharm. Journal XVI (1886) 621.

3) vergl. Stanford, Pharm. Journ. XIV (1884) 1011.

Am besten ist es, die Laminariastiele zu pulverisiren und mit dem doppelten Gewichte eines geeigneten Pulvers, z. B. Bimsstein oder Kieselgur, zu mischen und zu rösten. Dieses führt man mit Hülfe einer kleinen Weingeistlampe oder vermittelst der schwächsten Gasflamme aus; sobald die Mischung aufhört, Dämpfe auszustossen, lässt man sie erkalten. Da es nicht leicht ist, die Laminaria fein zu pulvern oder zu raspeln, so kann man sich schliesslich in der Art helfen, dass man die möglichst zerkleinerten Stückchen samt dem (nicht allzu feinen) Pulver, welches zugemischt werden soll, mit Wasser kocht und unter Umrühren im Wasserbade gut trocknet. Diese Masse lässt sich alsdann leicht rösten. Bei Anwendung eines einzigen Decigramms Laminaria mit 1 bis 2 Decigr. Bimsstein zog ich die leicht verkohlte Masse mit 5 ccm Wasser aus und fand im Filtrate das Jod so unzweifelhaft, dass es wohl noch aus weniger als der Hälfte eines Decigramms ebenfalls zu erhalten sein wird. So wie aber die Laminaria eigentlich eingeäschert wird, mislingt der Versuch; das Jod wird ausgetrieben, da ja selbst das Jodkalium, geschweige denn das Jodnatrium, in mässiger Glühhitze verdampft und dabei Jod abgibt. Die Beimischung von Bimsstein oder Kieselgur in angegebener Weise begünstigt eine angemessene Verkohlung so sehr, dass eben nur eine sehr leichte Röstung erforderlich ist, um den lästigen Schleim zu zerstören.

Das einfachste und sicherste Mittel, um das Jod in dem Auszuge nachzuweisen, ist das Eisenchlorid. Man setzt dem von der Röstmasse ablaufenden Filtrate ein Tröpfchen Eisenchloridlösung (1,28 spec. Gew.) zu und schüttelt; sollte die Flüssigkeit nicht sauer reagiren, so gibt man noch so viel Eisenchlorid zu, dass eben saure Reaction eintritt und schüttelt nunmehr mit einem halben Volum Schwefelkohlenstoff. Nach wiederholtem Schütteln färbt sich dieser schön violett, bisweilen erst nach einigen Augenblicken. Es ist zweckmässig, vorher das Filtrat zu theilen und die zweite Hälfte nicht mit Eisenchlorid, sondern mit einem Tropfen Chlorwasser zu versetzen, welches man mit gleich viel Wasser verdünnt hatte. Das Chlor wirkt rascher und vermag noch Jod in Freiheit zu setzen, wo das Eisenchlorid versagt. Aber der allergeringste Ueberschuss von Chlor bemächtigt sich des Jods, so dass die violette Farbe seiner Auflösung im Schwefelkohlenstoff verschwindet; bei unvorsichtigem Zusatze von Chlorwasser erscheint, wie bekannt, die Farbe gar nicht.

Die weiter gehende Empfindlichkeit der Reaction mit Chlorwasser fand ich bestätigt, als ich in der oben auseinandergesetzten Art 5 Gramm Carrageen röstete; es gelang, mit Hülfe von Chlorwasser das Jod unzweifelhaft nachzuweisen, wenn auch die Rothfärbung nur ganz schwach eintrat. Aber Eisenchlorid blieb wirkungslos. Andere Male gelang es mir nicht, in dem Carrageen Jod aufzufinden; es mag dahin gestellt bleiben, ob die geringe Menge Jod nicht bisweilen auf Salze zurückzuführen ist, welche vielleicht der Ware anhängen.

Da die Mittel zur Erkennung des Broms weniger scharf sind als die Jodreactionen, so erscheint es nicht auffallend, dass es unmöglich ist, das Brom in so kleinen Mengen Laminaria nachzuweisen, wie das Jod.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Grossherzoglich technischen Hochschule zu Darmstadt.

Ueber die quantitative Bestimmung der Ameisensäure und über die Schulze-Trommsdorff'sche Bestimmung der organischen Substanz im Wasser.

Von Joseph Klein.

Die im Juli vorigen Jahres zur Ausgabe gelangte „Festschrift zu der Jubelfeier des fünfzigjährigen Bestehens der Grossherzoglichen technischen Hochschule“ enthielt eine, wie diese betitelte, Abhandlung, in welcher ich den Nachweis führte, dass die Schulze-Trommsdorff'sche Methode der Bestimmung der sogenannten organischen Substanzen im Wasser auf einer unrichtigen Voraussetzung beruht, in Folge dessen leicht unter einander schwankende Resultate erhalten werden können. Dem Folgenden habe ich nun für das Archiv der Pharmacie meine damalige Untersuchung zu Grunde gelegt, nicht weil ich der Schulze-Trommsdorff'schen Methode das Wort reden möchte, als vielmehr weil es gut ist, dass die den Methoden anhaftenden Fehler, sobald sie aufgedeckt sind, auch öffentlich besprochen werden. Bezüglich der grössern Berechtigung der Schulze-Trommsdorff'schen oder der Kubel-Tiemann'schen Bestimmungsart bleibt hierbei alles Frühere bestehen: bei dem Mangel der Kenntniss der in dem Wasser vorhandenen organischen Materie verdient weder

die eine noch die andere Methode eine grössere Berechtigung für ihre Anwendung und es ist dem Untersuchenden überlassen, die eine oder andere Methode zu bevorzugen.

Das wichtigste, was in der letzten Zeit über die Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser veröffentlicht wurde, befindet sich wohl in einer Abhandlung von A. R. Leeds.[1] Danach muss das Resultat, welches nach der Kubel-Tiemann'schen oder Schulze-Trommsdorff'schen Methode erhalten wird, einer Correctur unterworfen werden. Hat man nämlich auf die eine oder andere übliche Weise 100 ccm Wasser mit Permanganatlösung untersucht, so liegt in den verbrauchten Cubikcentimetern Permanganatlösung nur scheinbar ein Ausdruck für die zur Oxydation gelangte organische Materie. Verfährt man nachher mit 100 ccm reinem destillirtem Wasser, — welches man durch erneuerte Destillation von gewöhnlichem destillirtem Wasser nach Zusatz eines Ueberschusses von Soda erhält, wenn das Uebergehende nicht mehr mit Nessler'schem Reagens reagirt —, genau ebenso wie mit dem Untersuchungswasser, nimmt man also dieselbe Menge Schwefelsäure oder Alkali, dieselbe Menge Permanganat und Oxalsäure und titrirt den Rest der Oxalsäure zurück mit Permanganat bis zur Röthung, hat man ferner während genau derselben Zeit die Flüssigkeit sieden lassen, so findet man jetzt diejenige Menge Permanganat, welche von der scheinbaren Menge in Abzug gebracht werden muss. Nach A. R. Leeds wird die zur Oxydation der organischen Substanz im Wasser verbrauchte Permanganatmenge mithin ausgedrückt durch die Differenz aus der bei Anwendung des Untersuchungswassers verbrauchten Menge und der in einem blinden Versuche mit reinem destillirten Wasser ermittelten. Angenommen:

die scheinbare Permanganatmenge sei . .	1,2 ccm,
die in einem blinden Versuche ermittelte .	0,1 -
die wahre Permanganatmenge ist also . .	1,1 ccm.

Nach der von Trommsdorff[2] modificirten Schulze'schen Methode operirt man in der Weise, dass in einem hinreichend grossen Kolben 100 ccm des zu untersuchenden Wassers mit $^1/_2$ ccm Natronlauge, welche im Verhältniss 1 : 2 bereitet ist, und 10 ccm $^1/_{100}$-Normal-Permanganatlösung versetzt werden. Man erhitzt nunmehr zum Kochen und erhält darin 10 Minuten lang, lässt dann auf

1) Zeitschr. für analyt. Chemie Bd. 23, S. 17.

2) Zeitschr. für analyt. Chemie Bd. 8. S. 344.

50 — 60⁰ erkalten und fügt 5 ccm verdünnte Schwefelsäure und 10 ccm $^{1}/_{100}$-Normal-Oxalsäure hinzu. Die vollkommen farblose Flüssigkeit wird jetzt vorsichtig mit Permanganatlösung versetzt, bis schwache Röthung eintritt. Die Variation nach A. R. Leeds ergiebt sich aus dem oben Gesagten. Nach der ursprünglichen Schulze'schen Methode[1] lässt man die Flüssigkeit ganz kalt werden, ehe man die Schwefelsäure hinzufügt. Fresenius, welcher dem Schulze-Trommsdorff'schen Verfahren vor dem Kubel-Tiemann'schen den Vorzug giebt,[2] weil die oxydirende Wirkung des Permanganats in alkalischer Lösung eine energischere ist als in saurer, lässt wie Trommsdorff die Schwefelsäure zur 50 — 60^{0} warmen Flüssigkeit hinzusetzen; in einzelnen Lehrbüchern der Chemie, in welchen die Bestimmung nach Schulze-Trommsdorff angegeben ist, sind aber z. B. die Temperaturen 70 — 80^{0} bezeichnet.

Gelegentlich der oxydimetrischen Bestimmungsversuche der Ameisensäure fand ich, dass gerade in Folge dieser verschiedenen Temperaturangaben der Methode ein Fehler anhaftet, welcher verringert oder vergrössert wird, je nachdem die Temperatur, bei welcher man die Schwefeläure zur alkalischen Oxydationsflüssigkeit zusetzt, eine geringere oder höhere ist. Durch die später gegebenen Belege werde ich zeigen, dass bei der Zugabe der Schwefelsäure zu der warmen Oxydationsflüssigkeit mehr Permanganat durch den der Methode anhaftenden Fehler verbraucht wird, als bei Zugabe zur kalten Flüssigkeit, dass aber dieser Fehler auf sehr einfache Weise zu vermeiden ist, wenn die Oxalsäure nicht nach dem Zusatze der Schwefelsäure, sondern vorher zugegeben wird.

Oxydimetrische Bestimmung der Ameisensäure.

Versetzt man Ameisensäure in alkalischer Lösung mit einer überschüssigen Menge Permanganatlösung, so wird erstere vollständig zu Kohlensäure oxydirt, wenn man die Mischung kurze Zeit hindurch zum Sieden erhitzt hat. Es ist daher möglich, mit Hülfe der Combination: Oxalsäure gegen Permanganat eine maassanalytische Bestimmungsmethode der freien und an Basen gebundenen Ameisensäure aufzubauen. Eine solche Bestimmungsmethode wird, wenn es sich um die Bestimmung freier Ameisensäure handelt,

---

1) Dingler's polyt. Journal Bd. 188 S. 204.

2) Fresenius Anleitg. zur quant. Anal. Bd. 2 S. 168.

praktisch weniger verwerthbar sein, als wenn die Ameisensäure mit Mineralsäuren vermischt oder mit Basen zu Salzen verbunden ist.

Die durch die zweite Auflage der Pharmacopoea germanica zum ersten Male officinell gewordene Ameisensäure lässt sich mit grösserer Bequemlichkeit acidimetrisch bestimmen; dasselbe gilt von der Ameisensäure im Spiritus formicarum; die Gegenwart von Essigsäure, Oxalsäure, Salzsäure in der officinellen Ameisensäure, welche durch die acidimetrische Bestimmung nicht erkannt werden kann, lässt sich mit Sicherheit durch die von der Pharmacopöe angegebenen und andere qualitativen Reactionen erkennen. Die Gegenwart der Essigsäure oder Oxalsäure könnte zudem auch durch oxydimetrische Bestimmung mittelst Permanganat nicht genügend aufgefunden werden; denn wenn auch schwierig, so wird nach den Untersuchungen von Berthelot[1] durch alkalische Permanganatlösung sowohl Essigsäure wie Oxalsäure schliesslich zu Kohlensäure oxydirt.

Um zu versuchen, ob es möglich sei, auf Grundlage der oben genannten Combination: Oxalsäure gegen Permanganat die Ameisensäure maassanalytisch zu bestimmen, ging ich von dem wohlcharakterisirten Bleisalz aus. Es wurde zunächst in analoger Weise operirt, wie es für die Bestimmung der organischen Materie im Wasser nach der Methode von Schulze-Trommsdorff angegeben wird. Denn wegen der Flüchtigkeit der Ameisensäure war nur dann ein Erfolg zu erwarten, wenn die Oxydation in alkalischer Lösung ausgeführt wurde. Es stellte sich hierbei heraus, dass die Gegenwart von Blei ohne Einfluss auf das Resultat ist und dass die Oxydation auch dann eine vollständige ist, wenn nur sehr wenig Alkali zugegeben ist. 0,4 bis 0,5 g ameisensaures Blei wurden in der genügenden Menge destillirten Wassers gelöst, $^{1}/_{4}$ ccm Natronlauge, welche durch Lösen von 1 Th. Aetznatron in 2 Th. Wasser bereitet war, zugesetzt und zuletzt 100 ccm Permanganatlösung von der Stärke, dass 13,73 ccm zur Oxydation von 1 Decigramm Eisen erforderlich waren. Nach 10 Minuten langem Kochen und nachdem die Flüssigkeit auf etwa 70—80° erkaltet war, wurden 50 ccm Schwefelsäure (1 : 10) zugesetzt und nachher 9 ccm Oxalsäurelösung von der Stärke, dass 4 ccm durch 30,3 ccm Permanganatlösung oxydirt wurden, welche also nicht ganz normal war. Der Ueberschuss an Oxalsäure wurde

1) Annal. der Chemie. Suppl.-Bd. 6, S. 131.

durch weitern Zusatz von Permanganatlösung weggenommen, so dass die Flüssigkeit schliesslich eine schwach bleibende Röthung zeigte.

Bei allen Bestimmungen auf diese Weise fielen die Resultate zu hoch aus, obgleich das Wasser und die Natronlauge so rein waren, dass durch die verhältnissmässig starke Permanganatlösung keine organische Substanz angezeigt wurde. Es musste daher offenbar durch den Zusatz der Schwefelsäure entweder der braunschwarze Niederschlag oder die mangansaures Kali enthaltende Permanganatlösung Zersetzung erlitten haben, etwa in der Art, dass Sauerstoff entwichen war. Denn als Eigenschaft des Permanganats wird in den Lehrbüchern angegeben, dass beim Kochen einer verdünnten Permanganatlösung mit freiem Alkali keine Entwickelung von Sauerstoff eintritt.

Bei den folgenden Bestimmungen verfuhr ich in der Weise, dass, nachdem die alkalische mit Permanganat versetzte Bleilösung 10 Minuten lang gekocht hatte, zuerst 9 ccm Oxalsäure und nachher 50 ccm Schwefelsäure zugesetzt wurden. Die jederzeit richtigen Resultate bei Anwendung dieser Modification geben fast den indirecten Beweis, dass durch den Zusatz von Schwefelsäure zur alkalischen Oxydationsflüssigkeit wirklich Sauerstoff entweicht. Dadurch, dass die Oxalsäure vor der Schwefelsäure zugesetzt wird, wird aller noch übertragbare Sauerstoff der Oxydationsflüssigkeit auf die Oxalsäure übertragen. Diese Erscheinung war gerade die Ursache, dass auch die Schulze-Trommsdorff'sche Methode der Bestimmung der organischen Materie im Wasser in die Untersuchung aufgenommen wurde.

Die Berechnung der Ameisensäure aus den verbrauchten Cubikcentimetern Permanganatlösung geschieht in folgender Weise.

Nach der Principgleichung

$$2\,KMnO^4 = K^2O + 2\,MnO + 5\,O$$

werden 5 Mol. Ameisensäure oder $2\frac{1}{2}$ Mol. ameisensaures Blei durch 2 Mol. Permanganat endgültig oxydirt:

a) $5\,CO^2H^2 + 5\,O = 5\,CO^2 + 5\,H^2O.$

b) $\frac{5\,PbC^2O^4H^2}{2} + 5\,O = \frac{5\,PbO}{2} + 5\,CO^2 + \frac{5\,H^2O}{2}.$

Aus der Beziehung des Permanganats zum Eisenoxydul resp. metallischen Eisen:

a) $10\,FeO + 5\,O = 5\,Fe^2O^3,$

b) $10\,FeO$ (resp. $10\,Fe$) $= 2\,KMnO^4$

ergiebt sich demnach die neue Beziehung:

$$\text{a)}\quad 10\,Fe = 5\,CO^2H^2 = \frac{5\,PbC^2O^4H^2}{2},$$

$$\text{b)}\quad Fe = \frac{CO^2H^2}{2} = \frac{PbC^2O^4H^2}{4},$$

$$(56) = (23) = (74{,}25).$$

1 Decigramm Eisen entspricht somit 7,425 : 56 = 0,1326 g ameisensaurem Blei oder 2,3 : 56 = 0,04107143 g Ameisensäure. Da wie oben angegeben die Permanganatlösung die Stärke besass, dass 13,73 ccm einem Decigramm Eisen entsprachen, so entsprechen 13,73 ccm Permanganatlösung auch 0,1326 g ameisensaurem Blei. Jeder Cubikcentimeter Permanganat zeigte demnach 0,1326 : 13,73 = 0,009657 g ameisensaures Blei an. Unter Innehaltung des oben beschriebenen Weges wurden mit dieser Permanganatlösung folgende Versuche angestellt:

Angewendetes Bleisalz	Verbrauch an $KMnO^4$	Gefundenes Salz	Procentgehalt
0,4235	43,875	0,4237	100,04
0,3905	49,425	0,3903	99,97
0,4884	50,525	0,48791	99,92
0,4905	50,825	0,49083	100,00
in Gramm.	in ccm.	in Gramm.	

Ueber die Bestimmung der freien Ameisensäure ist dem oben Gesagten eigentlich nichts Neues hinzuzufügen. Die wässerige Lösung der Säure wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, mit Permanganatlösung versetzt, gekocht, wieder mit Oxalsäurelösung und zuletzt mit Schwefelsäure vermischt, und nun wird mit Permanganatlösung bis zur Röthung titrirt. Der Verbrauch an Permanganat ergiebt sich aus der Gesammtmenge und der der Oxalsäure entsprechenden Quantität.

Die officinelle Ameisensäure soll genau 25 procentig sein; 10 g der Säure sollen 54,35 ccm Normalalkalilösung sättigen, obgleich durch die Angabe des specifischen Gewichts 1,060 bis 1,063 offenbar eine Differenz gestattet sein muss.

Bei den Versuchen der Titration der officinellen Ameisensäure wurden 3,6304 g Ameisensäure abgewogen und mit reinem destillirtem Wasser auf 200 ccm verdünnt. Für jede Titration wurden 20 ccm dieser verdünnten Säure angewendet. Die Permanganatlösung besass die Stärke, dass 13,88 ccm zur Oxydation von 1 Deci-

gramm Eisen verwendet wurden. Da nach dem Gesagten diese Menge auch 0,04107143 g Ameisensäure entspricht, so zeigt jeder Cubikcentimeter verbrauchte Permanganatlösung 0,4107143 : 13,88 = 0,00296614 g Ameisensäure an.

Verbrauch an $KMnO^4$	Gefund. Säure	Procentgehalt
30,6	0,090763884	25,001
30,6	0,090763884	25,001
ccm	gr	

Bei der acidimetrischen Bestimmung der Ameisensäure wurde der Procentgehalt ebenfalls zu 25 aufgefunden. —

Der Unterschied in den Resultaten bei der Oxydation des ameisensauren Bleis mit alkalischer Permanganatlösung, je nachdem die Schwefelsäure zur alkalischen Oxydationsflüssigkeit oder zu der vorher mit Oxalsäure angesäuerten zugesetzt wird, wurde vorhin fast als indirecter Beweis angesehen, dass auf Zusatz der Schwefelsäure zur alkalischen Flüssigkeit Sauerstoff entweicht. Der experimentelle Beweis hierzu gelang in folgender Weise.

Es wurde zunächst die Methode angewendet, welche v. d. Pfordten[1] ausführlich beschrieben hat und welche darauf beruht, dass eine Chromochloridlösung durch Sauerstoff grün gefärbt wird. Auf diese Weise lassen sich nach v. d. Pfordten in einem sonst indifferenten Gase kleine Mengen Sauerstoff nachweisen. Nachdem die Oxydation von circa 4 Decigramm officineller Ameisensäure ausgeführt war, wurde das Gefäss mit einem dreifach durchbohrten Stopfen geschlossen, durch dessen eine Oeffnung ein rechtwinkeliges Glasrohr mit dem einen Schenkel bis gerade unter den Stopfen reichte; durch dessen zweite Bohrung ein rechtwinkeliges Glasrohr mit dem einen Schenkel in die Oxydationsflüssigkeit eintauchte und durch dessen dritte Bohrung eine mit Glashahn versehene Trichterröhre hindurchging. Die in die Oxydationsflüssigkeit einragende Glasröhre stand mit einem Wasserstoffentwickelungsapparate, die andere mit dem von v. d. Pfordten beschriebenen Apparat in Verbindung, in welchem die noch zu reducirende Chromichloridlösung enthalten war. Nachdem durch Zufliessenlassen von heissem Wasser aus dem unter dem Glashahn befindlichen Theile der Trichterröhre der Sauerstoff entfernt war, wurde solange Wasserstoff durch den ganzen Apparat hindurchgelassen, bis das austretende Gas

1) Annal. d. Chemie Bd. 228 S. 112; Archiv d. Pharm. Jahrg. 1885, S. 357.

sauerstofffrei war. Nun wurde der etwa 80° warmen Oxydationsflüssigkeit durch die Trichterröhre heisse verdünnte Schwefelsäure zugeführt. Die Entwickelung von Sauerstoff zeigte sich bald an der Grünfärbung der blauen Chromlösung.

Da das Erkennen des Ueberganges der blauen Farbe in die grüne einige Uebung erfordert, so wurde zur Controle alkalische Pyrogallussäurelösung als Indicator für den sich entwickelnden Sauerstoff angewendet, denn es bedarf keiner Uebung, das Dunkelgefärbtwerden einer solchen Lösung zu erkennen, die vollkommen farblos ist, wenn sie durch Mischung einer sauerstofffreien Natronlauge und sauerstofffreien Pyrogallussäurelösung bei Luftabschluss bereitet war. Durch eine Reihe von Vorversuchen stellte sich heraus, dass folgendes System von vier Kölbchen für den genannten Zweck geeignet war.

Das Kölbchen, welches ich mit Nr. 1 bezeichnen will, stand direct in Verbindung mit dem die alkalische Oxydationsflüssigkeit enthaltenden Kolben, durch dessen dreifach durchbohrten Stopfen, wie oben beschrieben, eine Trichterröhre und zwei rechtwinkelig gebogene Glasröhren hindurchgingen. In diesem Kölbchen Nr. 1 befand sich eine wässerige Pyrogallussäurelösung; das Kölbchen Nr. 2 enthielt verdünnte Natronlauge, dasjenige Nr. 3 wieder Pyrogallussäurelösung und das Kölbchen Nr. 4 Natronlauge. Die aus der Oxydationsflüssigkeit austretenden Gase passirten zuerst das Kölbchen Nr. 1 so, dass sie durch die Pyrogallussäurelösung hindurchstrichen. Darauf passirten sie die Natronlauge in dem Kölbchen Nr. 2; aus diesem Kölbchen traten sie dann in das Kölbchen Nr. 3, aber nur in den obern Theil, ohne also durch die Pyrogallussäurelösung selbst hindurchzugehen. Aus dem Kölbchen Nr. 3 austretend, gelangten sie in das Kölbchen Nr. 4, hier aber die Natronlauge durchstreichend. Durch eine Gasableitungsröhre traten darauf die Gase ins Freie. Um aus den beschriebenen vier Kölbchen den Sauerstoff möglichst entfernen zu können, schnitten die Gasableitungsröhren der Kölbchen Nr. 1, 2, 3 und 4 gerade mit dem Stopfen ab; Kautschukverbindungen waren vermieden. Die Verbindungsröhren der Kölbchen 1 und 2, 2 und 3, 3 und 4 waren also aus einem Stück.

Nachdem die Luft durch längeres Hindurchleiten von Wasserstoff aus dem die heisse Oxydationsflüssigkeit enthaltenden Kolben vollständig und aus den vier Kölbchen möglichst entfernt war, wur-

den auf einer Eisenplatte die letztern erhitzt, bis der Inhalt im Sieden war, unter beständigem Durchleiten von Wasserstoff. Dann wurde der Gummischlauch, welcher den die Oxydatiosflüssigkeit enthaltenden Kolben mit dem Kölbchen Nr. 1 verband, zugedrückt und dann kräftig an der aus dem Kölbchen Nr. 4 austretenden Glasröhre gesogen. — Man erkennt, dass so in den vier Kölbchen ein luftverdünnter Raum entstehen musste. Sobald also nicht mehr gesogen wurde, musste durch den äussern Luftdruck die Natronlauge aus dem Kölbchen Nr. 4 zur Pyrogallussäure des Kölbchens Nr. 3, die Natronlauge aus dem Kölbchen Nr. 2 zur Pyrogallussäure des Kölbchens Nr. 1 treten. War alle Luft wirklich ausgetrieben, so war die alkalische Pyrogallussäurelösung in Nr. 1 farblos und blieb es auch bei weiterm Durchleiten von Wasserstoff. Wenn dann der etwa 70—80° warmen Oxydationsflüssigkeit durch die Trichterröhre heisse verdünnte Schwefelsäure zugegeben war, zeigte sich nach kurzer Zeit an dem Gelbwerden des Inhalts des Kölbchens Nr. 1 das Auftreten von Sauerstoff. —

Die zersetzende Wirkung der Schwefelsäure auf die alkalische Permanganatlösung ist eine um so geringere, je niedriger die Temperatur der Oxydationsflüssigkeit ist. Es ergiebt sich hieraus, dass die Resultate, welche man nach der angegebenen Methode erhält, annähernd gleich mit denjenigen sein müssen, welche man erhält, wenn man die Schwefelsäure vor der Oxalsäure, aber zur kalten Flüssigkeit zusetzt. Die Versuche bestätigten dieses wiederholt. Trinkwasser, welches 2,6 ccm Permanganatlösung verbrauchte, wenn die Schwefelsäure vor dem Zusatz der Oxalsäure zur 100° warmen Flüssigkeit zugesetzt wurde, verbrauchte bei 50° nur noch 1,5 ccm und bei 20° 1,2 ccm Permanganat. Ebenso viel Chamäleonlösung wurde verbraucht, wenn zur 70—80° warmen Oxydationsflüssigkeit zuerst Oxalsäure und dann Schwefelsäure zugesetzt wurde. Es sind dieses die Resultate eines einzigen Versuchs; bei allen andern Versuchen habe ich gleiche Abstufungen gefunden.

Die Ausführung der Schulze-Trommsdorff'schen Methode.

Aus dem Gesagten folgt, dass die Schulze-Trommsdorff'sche Methode der Bestimmung der organischen Substanz im Wasser in folgender Weise auszuführen ist.

100 ccm Wasser werden mit $^1/_2$ ccm Natronlauge, welche im Verhältniss 1 : 2 bereitet ist und 10 ccm $^1/_{100}$-Normalpermanganat-

lösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Man lässt alsdann 10 Minuten lang sieden, auf 70—80° erkalten, fügt 10 ccm $^1/_{100}$-Normaloxalsäure hinzu und schliesslich 5 ccm verdünnte Schwefelsäure. Den Ueberschuss der Oxalsäure titrirt man mit Permanganatlösung bis zur schwachen Röthung. Die Differenz aus der verbrauchten Permanganatmenge und der der Oxalsäure entsprechenden giebt jetzt die scheinbare Menge Permanganat an, welche zur Oxydation der organischen Substanz verwendet wurde. Nunmehr erhitzt man 100 ccm reines destillirtes Wasser zum Sieden, fügt $^1/_2$ ccm Natronlauge und 10 ccm Permanganatlösung hinzu und operirt überhaupt so, als wenn es sich um die Bestimmung von Trinkwasser handelt. Die Differenz aus der obigen scheinbaren Permanganatmenge und der bei Anwendung von reinem Wasser ermittelten ist die wahre Menge, welche die organische Substanz im Wasser zur Oxydation nothwendig hatte.

Ueber alkaloïdähnliche Reactionen des Cubebins.

Von Ed. Schär.

(Pharmaceutische Abtheilung des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich.)

Wohl nirgends mehr und deutlicher als in pharmaceutischen Kreisen ist man sich der grossen Schwierigkeiten bewusst, welche in so vielen Fällen mit der Aufsuchung, Isolirung und namentlich mit der sichern Identificirung der Alkaloïde verbunden sind. Es mag daher genügen, der Mittheilung einiger hierher gehörender Beobachtungen nur wenige einleitende Bemerkungen vorauszuschicken und auf jenes theilweise noch so lückenhafte Gebiet der chemischen Toxikologie hinzudeuten, ohne uns damit auf den skeptisch-pessimistischen Standpunkt derjenigen zu stellen, welche die erwähnte Specialrichtung der Analyse, nicht eben zur Hebung des Ansehens der forensischen Chemie, als durch und durch problematisch bezeichnen.

Bekanntlich sind es vier Gruppen chemischer und allgemein wissenschaftlicher Hülfsmittel, welche zur Erkennung insbesondere der giftig wirkenden Alkaloïde jeweilen herbeigezogen werden: erstens die Wirkung der sog. allgemeinen Alkaloïd-Reagentien und das Verhalten der dabei erhaltenen Niederschläge in physikalisch-chemischer Hinsicht, zweitens die Färbungen und Geruchsempfin-

dungen, welche unter der Einwirkung gewisser Reagentien durch Spaltungen, Oxydationen u. s. w., mit einem Worte durch bestimmte chemische Einflüsse entstehen und entweder auf gefärbte Reductionsproducte der Reagentien oder aber auf gefärbte resp. riechende Zersetzungsproducte der Substanz zurückzuführen sind, drittens der physiologische Versuch und schliesslich viertens das Studium der Derivate des zu identificirenden Stoffes.

Nicht selten bedarf es zu einem sichern Nachweise nur des einen oder andern der genannten Hülfsmittel; unter Umständen aber — und bei dem gegenwärtigen Stande der Chemie der organischen Substanzen, mehr denn je — ist zur Erlangung positiver Sicherheit über An- oder Abwesenheit gewisser Alkaloïde die gleichzeitige oder successive Anwendung aller vier Gruppen von Untersuchungsmethoden erforderlich. Und zwar liegen die erschwerenden Einflüsse vorzugsweise in den weitgehenden Analogien, welche gewisse organische Verbindungen in der einen oder andern der genannten vier Richtungen mit den Pflanzenbasen aufweisen. Besonders erwähnenswerth ist wohl an dieser Stelle einmal die Aehnlichkeit, welche zwischen den natürlichen Alkaloïden und den Ptomaïnen und Leukomaïnen — zwei neuen, für die Physiologie, Pathologie und Toxikologie gleich bedeutsamen Gruppen basischer Derivate von Proteïnsubstanzen — besteht und nicht nur das Verhalten zu den Alkaloïd-Fällungsmitteln, sondern auch das Gebiet der Farbenreactionen und das physiologische Wirkungsbild berührt, sodann auch die Analogie, welche manche sog. indifferente organische Stoffe, wie Glycoside, aromatische Körper, harzartige Substanzen etc. mit den Alkaloïden aufweisen. Diese letztere Analogie äussert sich vor Allem bei den Farbenreactionen, welche zumeist als specifische Identitätsreactionen gelten und als solche eine bedeutende Rolle in der toxikologischen Analyse spielen.

Aus diesem Grunde ist wohl auch die Mittheilung von einzelnen Beobachtungen über derartige Analogieen gerechtfertigt, und es mögen daher nachtehende, das Cubebin betreffende Notizen in diesem Sinne aufgefasst werden.

Vor einiger Zeit wurde ich von meinem Collegen, Herrn Kantonsapotheker C. Keller in Zürich, anlässlich einer Serie praktischer, pharmaceutischer Prüfungsarbeiten darauf aufmerksam gemacht, dass bei Untersuchung eines mit alkaloïdhaltigen Stoffen versetzten Gemisches, welches eine erhebliche Menge Cubebenpulvers enthielt,

unter Anwendung der Stas-Otto'schen Methode, ätherische Abdampfungsrückstände erhalten worden seien, welche gewisse Reactionen des Digitalins und Aconitins zeigten, obwohl die Anwesenheit dieser Substanzen absolut ausgeschlossen war. Er theilte mir im Weitern mit, dass mehrere Controlversuche mit reinem Cubebenpulver, welches nach derselben Extractionsmethode behandelt wurde, gezeigt hätten, dass hierbei in die Aether-Ausschüttelungen, insbesondere aus saurer Lösung, Stoffe übergehen, welche, wenigstens theilweise, in ihren Reactionen die oben genannten toxischen Substanzen nachahmen.

Da mir diese Beobachtungen weiterer Verfolgung werth schienen, so wandte ich mich, nachdem ich die erwähnten Controlversuche C. Keller's wiederholt und, wie zu erwarten stand, deren Richtigkeit constatirt hatte, der Frage zu, welche Substanz es ist, welche, bei der Behandlung cubebenhaltiger Gemenge nach der Stas-Otto'schen Methode, aus dieser Droge in die ätherischen Flüssigkeiten übergeht und in deren Abdampfungsrückständen einzelne Identitäts-Reactionen des Aconitins und Digitalins, ausserdem aber auch, wie sich zeigen wird, noch des Veratrins und Morphins nachahmt?

Die in dieser Richtung angestellten Vorversuche hatten gezeigt, dass die fraglichen Reactionen weder auf das ätherische Oel der Cubeben, noch auf die harzartigen Stoffe zurückzuführen sind, mit einziger Ausnahme einer in der Literatur genannten Reaction der Cubebensäure mit Schwefelsäure, von der ich, wegen mangelnden Materials, bis jetzt nicht feststellen konnte, ob dieselbe einer chemisch reinen Cubebensäure wirklich zukommt. Es lag dagegen sehr nahe, das Cubebin, eine stickstofffreie, indifferente Substanz, welche bekanntlich im Gewebe der Cubeben krystallinisch abgelagert getroffen wird, mit den beobachteten Erscheinungen in Verbindung zu bringen. In der That haben denn auch die directen Versuche mit Cubebin ergeben, dass dieser Stoff es ist, welcher bei der Extraction von Cubeben oder Cubeben enthaltenden Gemengen nach dem Verfahren von Stas-Otto, dessen Prinzip auch den neuen Methoden Dragendorff's und Anderer zu Grunde liegt, in die Aether-Auszüge und deren Abdampfungsrückstände übergeht und daraufhin gewisse Alkaloïdreactionen aufweist, sowie auch theilweise das Verhalten des Digitalins zeigt. Es kann dieses Verhalten des Cubebins in cubebinhaltigen Gemischen keineswegs auffallen, wenn wir die physikalisch-

chemischen Eigenschaften dieses Körpers und überdies die vielfache Beeinflussung der Löslichkeit chemischer Verbindungen durch fremde Substanzen in Betracht ziehen, wie auch andrerseits, bei der Anwesenheit präformirten Cubebins in den Cubeben und bei der relativen Stabilität desselben die Thatsache erklärlich wird, dass sowohl bei Verarbeitung von frischen wie von alten Cubeben und sowohl bei Extraction der frisch gepulverten Droge, als auch eines alten Cubebenpulvers, eine Substanz resp. Cubebin in die ätherischen Auszüge und deren Verdampfungsrückstände übergeführt wird, welche einzelne Alkaloidreaktionen vorzutäuschen vermag, wenn auch die Uebereinstimmung kaum in einem Falle als eine absolute bezeichnet werden darf.

Zu specieller Prüfung des Verhaltens des Cubebins dienten mir 3 Proben, welche sämmtlich eine krystallinische, ungefärbte, wenn auch nicht in allen drei Fällen chemisch reine Substanz darstellten. Zwei dieser Proben gehörten der pharmakolog. Sammlung des eidg. Polytechnikums an (darunter die eine, ältere von unbekanntem Ursprung und die andere s. Z. im Laboratorium der Anstalt dargegestellt); die dritte verdankte ich der Güte meines verehrten Collegen, Herrn Prof. E. Schmidt in Marburg. Der Mittheilung der beobachteten Reaction mag von Anfang an die Bemerkung vorausgeschickt werden, dass die fraglichen Proben, ihrer verschiedenen Reinheit ungeachtet, bei den Farbenreactionen genau dasselbe Verhalten zeigten, so dass nur die Annahme zulässig scheint, dass diese letzteren dem Cubebin als solchem zukommen.

In erster Linie ist eine Analogie des Cubebins mit dem Veratrin hervorzuheben, insofern dasselbe wie längst bekannt zu denjenigen indifferenten Substanzen gehört, die, wie Salicin u. s. w., in Contact mit concentrirter Schwefelsäure hochrothe Färbungen erzeugen, welche der Veratrin-Schwefelsäure-Färbung ähnlich sehen. In der That würde jedoch eine Verwechslung der durch Cubebin mit Schwefelsäure hervorgerufenen Färbung mit der Veratrin-Reaction wohl nur dann denkbar sein, wenn die beiden Farbenreactionen in dem Momente verglichen werden, wo die Veratrin-Färbung den höchsten Grad erreicht und den bekannten, leicht ins Violette oder Kirschrothe gehenden Ton, der einige Zeit stabil bleibt, angenommen hat. Anders verhält es sich, wenn die Schwefelsäure-Reactionen mit Cubebin und Veratrin nebeneinander mit aller Sorgfalt und unter etwelcher Variation der quantitativen Verhältnisse ausgeführt werden,

wobei sofort, ähnlich wie bei der Salicin-Schwefelsäure-Färbung, gewisse Abweichungen auffallen, unter welchen besonders hervorzuheben ist, dass Cubebin sogleich oder wenigstens äusserst rasch in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv purpurrothe Färbung erzeugt, während bekanntlich die endgültige, einige Zeit constant bleibende Veratrin-Färbung sich erst aus helleren Färbungen, d. h. aus Orangegelb, Gelbroth und Blutroth, wenn auch mit rascher Aufeinanderfolge entwickelt, um mit Purpurroth abzuschliessen. Am schärfsten lassen sich diese Unterschiede beobachten, wenn die Reaction etwas modificirt, d. h. wenn die beiden Stoffe, in Chloroform gelöst, mit concentrirter Schwefelsäure ohne Mischung zusammengeschichtet werden, wobei selbstverständlich die Färbungen ring- oder zonenförmig auftreten. In sehr charakteristischer Weise erscheint bei Cubebin an der Contactstelle der beiden Flüssigkeiten sogleich die stark purpurrothe Färbung, während bei Veratrin zunächst die helleren, in's Gelbe spielenden Farbentöne auftreten, insbesondere aber die bekannte grünliche Fluorescenz bemerkbar wird, die in den ersten Stadien der auf gewöhnliche Art ausgeführten Veratrin-Reaction in der noch gelblich-rothen Mischung beobachtet wird, zuweilen auch noch durch Verdünnung der schon purpurroth gewordenen Schwefelsäure mit weiterer Schwefelsäure wieder sichtbar gemacht werden kann. Bei Anstellung der Reaction in der eben angedeuteten Weise tritt die Fluorescenz scharf und deutlich in der auf der Schwefelsäure stehenden Chloroformlösung auf, selbst wenn nur sehr kleine Mengen Veratrin in 1 — 2 ccm dieser Flüssigkeit gelöst wurden, so dass dieses Verfahren sich als Controlprobe auch für den direkten Nachweis des Veratrins empfehlen dürfte. Beim Contact der Cubebin-Chloroformlösung mit der Schwefelsäure tritt keinerlei Fluorescenz auf.

Ausserdem ist hervorzuheben, dass Cubebin, im Gegensatze zu Veratrin, mit concentrirter Salzsäure keine purpur-kirschrothe Färbung annimmt und dass auch bei Einwirkung von Rohrzucker und einer mit wenig Wasser verdünnten Schwefelsäure die s. Z. von Weppen angegebene sehr charakteristische Farben-Reaction nicht beobachtet wird.

Eine weitere Aehnlichkeit besteht zwischen dem Verhalten des Cubebins und gewissen Farbenreactionen des Digitalins, d. h. bestimmter Gemenge von Digitalis-Stoffen, wie solche theils in den Handelsdigitalinen vorliegen, theils bei der Behandlung Digitalis-haltender Mischungen oder reiner Digitalisblätter nach der Stas-Otto-

schen Methode als Rückstände der ätherischen Ausschüttelung aus saurer Lösung auftreten. Wenn Cubebin mit einer rectificirten Schwefelsäure, welcher 10 bis höchstens 15 Procente Wasser zugesetzt worden sind, zusammengebracht wird, so findet zunächst keine Farbenreaction statt; nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Stärke der Säure und der obwaltenden Temperatur, bildet sich eine schöne röthliche Färbung aus, welche entweder „pfirsichblüthroth“ bleibt, oder aber, wie in der Regel, jenen dunkleren Ton annimmt, welchen die concentrirte Schwefelsäure mit gewissen Digitalinen hervorruft und welches von Grandeau, der diese Reaction zuerst beobachtete, mit der rothen Färbung der Blüthen der offizinellen Digitalis verglichen worden ist. Wird einer derartigen röthlich gefärbten Cubebin-Schwefelsäure-Mischung eine kleine Menge von Brom oder Bromlauge beigefügt, so findet, bald mehr bald weniger entschieden und intensiv, ein Uebergang in jene stärkere blaurothe Färbung statt, welche bei Digitalin (wenn auch nicht regelmässig) durch Einwirkung von Schwefelsäure und Brom (auch Bromwasserstoff, Bromammonium und Bromlauge) hervorgerufen wird und als bezeichnende Digitalinreaction gilt.

Hinwieder unterscheiden sich Cubebin und Digitalin durch das Verhalten zu Phosphormolybdänsäure und zu Salzsäure, da weder bei Erwärmung von Cubebin mit Lösungen der ersteren Säure jene blaugrüne Reaction, noch bei Contact desselben mit concentrirter Salzsäure jene chlorophyllgrüne Färbung auftritt, welche das Digitalin, d. h. manche als Digitalin bezeichnete Stoffmenge unter diesen Umständen hervorbringen, ohne dass leider die Betheiligung der einzelnen Digitalisstoffe an diesen Reactionen unwiderruflich klar gelegt wäre.

Im Anschlusse an diese Notizen über eine an das Digitalin erinnernde Farbenreaction des Cubebins möge eine anderweitige Veränderung des Cubebins Erwähnung finden, die unter gewissen Bedingungen zur Verwechslung mit Reactionen des Aconitins oder besser gesagt einzelner, in dem Gemenge „Aconitin“ zuweilen vorhandener Stoffe führen kann. Wenn schon das oben angegebene Verhalten des Cubebins beim Stehen mit einer wenig verdünnten Schwefelsäure (das allmähliche Entstehen einer röthlichen Färbung) an die unter ähnlichen Bedingungen eintretende, wenn auch in der Endfärbung etwas differirende Aconitin-Reaction von Dragendorff erinnert, so ist namentlich die beim Eindampfen von

Cubebin mit verdünnter Phosphorsäure oder Schwefelsäure auftretende Farbenreaction dazu geeignet, eine Analogie mit der bekannten Aconitin-Phosphorsäure-Reaction aufzustellen, obgleich letztere mit Recht nicht mehr als charakteristische Identitätsreaction gelten darf.

In ähnlicher Weise, wie mit Schwefelsäure, welche einen Zusatz von 10—15 % Wasser erhalten hat, färbt sich Cubebin auch beim längeren Contact mit kalter syrupartiger Orthophosphorsäure, d. h. es ertheilt derselben die nämliche, wenn auch meist etwas schwächer auftretende hellpurpurrothe Färbung, wie sie unter analogen Verhältnissen die Schwefelsäure annimmt.

Viel schöner, intensiver und charakteristischer gestaltet sich die Farbenreaction, wenn das Cubebin oder cubebinhaltige Abdampfungsrückstände mit der einen oder andern der zuvor mässig verdünnten Säuren (Phosphorsäure oder Schwefelsäure) gemischt und zunächst etwa auf dem Dampfbade, sodann über freiem Feuer sorgfältig abgedampft werden. Hierbei färbt sich die abdampfende Mischung, nach Entfernung der Hauptmenge des Wassers bei einem bestimmten Concentrationsgrade auf einmal, oft äusserst rasch, intensiv purpurroth, wobei selbstverständlich die Art des Eindampfens, die Temperatur, die Form des Gefässes, Grösse der Verdampfungsfläche u. s. w. gewisse Abweichungen bei den Einzelversuchen bedingen. Von der bei Verdampfung von Phosphorsäure über gewissen Aconitstoffen entstehenden Färbung unterscheidet sich die Cubebinfärbung vor Allem dadurch, dass nicht, wie bei Aconitin, blassviolette d. h. meist grauviolette oder wenigstens schmutzigviolette Farbentöne, sondern vielmehr sehr ausgesprochen purpurrothe Färbungen auftreten, welche zum Unterschiede von der Aconitin-Phosphorsäure-Reaction relativ sehr stabil sind und durchaus mit denjenigen übereinstimmen, welche concentrirte Schwefelsäure mit Cubebin hervorruft. Ein weiterer Unterschied liegt darin, dass nicht allein bei Verdampfung von Phosphorsäure, sondern auch von wasserhaltiger Schwefelsäure über Cubebin die plötzliche Rothfärbung der Masse eintritt. Doch verdient speciell betont zu werden, dass zwar bei Beobachtung der eindampfenden flüssigen Mischung von Cubebin und Säure im durchfallenden Lichte stets nur dieselbe rothe Farbe beobachtet wird, welche sich auch z. B. beim Zusammenschütteln von etwas Cubebin und Acid. sulfur. rect. zeigt, dass aber bei Betrachtung der Farbenreaction im auffallenden Tageslichte, also während des Eindampfens in kleinen

Porzellanschalen häufig sehr stark ins Violette und Blauviolette schillernde, meist wieder wechselnde Farbentöne entstehen, welche, bei Anstellung dieser Phosphorsäure-Probe mit wenig Substanz oder mit gefärbtem Materiale, durch Entstehung gewisser Mischfarben, ohne Weiteres zur Annahme der Gegenwart von Aconitin bez. Aconitstoffen verleiten dürften.

Es mag bei diesem Anlasse auch noch erwähnt werden, dass das Cubebin, beim Erwärmen und Eindampfen mit Salpetersäure, — eine Operation, die unseres Wissens zuerst von D. Vitali (bei Atropin) zu Alkaloïd-Reactionen beigezogen worden ist, — einen gelblichen Rückstand liefert, welcher durch Contact mit Alkalien eine hell rehbraune Farbe annimmt, somit keine bezeichnende Reaction aufweist.

Endlich sei auch noch einer nicht ganz unwichtigen Analogie gewisser Farbenreactionen des Cubebins mit denjenigen des Morphins gedacht, da auch hier allfällige Täuschung nicht gänzlich ausgeschlossen erscheint, obwohl die schon erwähnten und noch zu erwähnenden Cubebin-Reactionen den durch Uebung und eigene Anschauung mit den Reactionen der Alkaloïde Vertrauten, bei Durchführung der zugehörigen Controlversuche, kaum zu einer Verwechslung verleiten werden.

Wenn reine concentrirte Schwefelsäure sorgfältig soweit mit Wasser versetzt wird, dass dieselbe, in der Kälte mit Cubebin gemischt, farblos bleibt oder erst nach längerem Contact schwach röthliche Farbe hervorruft, so nimmmt eine Lösung kleiner Mengen von Cubebin in so beschaffener Säure sehr rasch eine intensiv kirschrothe Farbe an, wenn derselben eine kleine Quantität Bismuth. subnitric., oder etwas weniges in Schwefelsäure gelöster Titansäure oder Molybdänsäure beigefügt wird; bei Anwendung von bas. Wismuthnitrat geht die anfangs hochrothe Färbung rasch in einen chokoladenbraunen Farbenton über. Sind auch diese Färbungen nicht genau indentisch mit denjenigen, welche die genannten Reagentien bei Gegenwart concentrirter Schwefelsäure mit Morphin hervorbringen, da unter diesen Umständen eher kupferrothe und blutrothe, ins Rothbraune spielende oder, wie beim Fröhde'schen Reagens violette, durch Blau in Blaugrün übergehende Färbungen entstehen, so sind doch diese Reactionen von bemerkenswerther Aehnlichkeit und verdienen um so eher Berücksichtigung, als noch keineswegs feststeht, ob nicht noch eine Reihe anderweitiger Agentien in Verbin-

dung mit Schwefelsäure das Cubebin in analoger Weise verändern, wie es mit dem Morphin-Schwefelsäuregemisch geschieht, zumal wenn die beiden letzteren Substanzen zuvor längere Zeit aufeinander eingewirkt haben. (Rhusiomorphin- und Apomorphin-Reactionen!)

Es ist wohl selbstverständlich, dass die hier mitgetheilten Beobachtungen keineswegs als abschliessende Versuche gelten können; vielmehr sind dieselben in verschiedener Richtung zu ergänzen und manche noch problematische Punkte klarzulegen, was ich bei späterer Gelegenheit in Aussicht nehme. Inzwischen mögen diese Notizen als ein weiterer kleiner Beitrag zu dem toxikologisch so wichtigen, aber immer schwieriger sich gestaltenden Gebiete der Alkaloïd-Reactionen hier ihre Stelle finden.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Die Zusammensetzung der Arabinose und der Arabinosecarbonsäure. — Aus neueren Untersuchungen H. Kiliani's geht unzweifelhaft hervor, dass die Arabinose nicht, wie bisher angenommen wurde, die Formel $C^6H^{12}O^6$, sondern $C^5H^{10}O^5$ besitzt. Auch die bisher angenommene Zusammensetzung der Arabinosecarbonsäure $C^7H^{14}O^8$ ist nicht richtig, sie ist vielmehr $C^6H^{12}O^7$ und hat die gleiche Zusammensetzung wie die Gluconsäure. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 339.*)

Das Vorkommen von Strontian im Heulandit. — Das Vorkommen von Strontian, in grösseren Mengen, in der Natur beschränkt sich auf das Carbonat und das Sulfat und deren isomorphe Gemische mit den entsprechenden Calcium- und Baryumsalzen; ausserdem ist ein Aluminium-Baryum-Strontiumsilicat, der Brewsterit, bekannt. P. Jannasch fand nun, dass die Heulandite von Andreasberg einen ziemlich hohen Strontiangehalt haben. Dieselben sind isomorphe Gemische eines Calcium-Aluminium-Silicats mit einer analogen Strontianverbindung. (*Ber. d. d. Chem. Ges. 20, 346.*)

Pentamethylbenzol, $C^6H(CH^3)^5$, erhielt O. Jacobsen durch Behandlung von Trimethylbenzol (Mesitylen oder Pseudocumol) mit Methylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Das zwischen 220 und 235° übergehende Rohproduct wurde in starkem Alkohol gelöst, beim Erkalten krystallirte Hexamethylbenzol aus, während aus der Mutterlauge durch allmählichen Zusatz von Wasser das Pentamethylbenzol ausgeschieden wurde. Das reine $C^6H(CH^3)^5$ krystallisirt aus warmem Weingeist in grossen, flachen Prismen, schmilzt bei 51,5° und siedet bei 231°.

Brom-Pentamethylbenzol, $C^6Br(CH^3)^5$, wurde erhalten durch Bromiren des in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoffs unter Zusatz von etwas Jod. Es

ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in perlmutterglänzenden Blättchen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 896.*)

Specifische Wärme. — Zur Illustration des bekannten Gesetzes von Dulong und Petit kann nach C. Schall folgender Vorlesungsversuch dienen. Man lässt sich zwei ca. 10 cm lange Metallstäbe von Zinn und Zink anfertigen, die genau gleiches Gewicht haben. Da beide Metalle sehr nahe das gleiche spec. Gewicht besitzen, so werden die gleichwiegenden und in der Form übereinstimmenden Stäbe auch nahezu dieselbe Oberfläche haben. Die Metallstäbe sind durchlocht und werden nach Erhitzung auf 150—170° mittelst Drahthaken schnell in entsprechende Paraffinkästen gelegt, die sich leicht aus einer Paraffintafel schneiden lassen. Die Metalle schmelzen eine ihrer Wärmecapacität entsprechende Masse Paraffin, welche durch eine Oeffnung im Boden der etwas geneigt stehenden Behälter in untergestellte Bechergläser abfliesst. Da das Atomgewicht des Zinns fast das Doppelte von dem des Zinks beträgt, so liefert dieses etwa nur die Hälfte an abtropfendem Paraffin. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 915.*)

Das Juglon ist nunmehr von A. Bernthsen und A. Semper auch synthetisch dargestellt worden. Das Juglon, $C^{10}H^6O^3$, ist Oxynaphtochinon, $C^{10}H^5(O^2)OH$, welches mit dem gewöhnlichen Oxynaphtochinon isomer ist. Zur Darstellung desselben wurde Dioxynaphtalin in der Kälte mit einer Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt. Nach etwa 24stündigem Stehen in der Kälte wird der Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und mit Aether ausgekocht. Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand aus wenig Chloroform krystallisirt. Man erhält so die schönen, braunrothen Nadeln des Juglons mit dem eigenthümlichen schwachen Nussschalengeruch und der lebhaft zum Niesen reizenden Wirkung seines Staubes.

Verf. stellten auch noch verschiedene Derivate des synthetischen Juglons dar, welche mit denen des natürlichen übereinstimmten. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 934.*)

Ueber den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft. — U. Kreusler's ausgedehnte Untersuchungen für 45 verschiedene Tage ergaben, dass die Sauerstoffschwankungen trotz heterogenster Einflüsse sich nur äusserst gering darstellten und zwar zwischen 20,901 und 20,939 als äussersten Grenzen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 991.*)

Bildet sich im Organismus höherer Pflanzen Salpetersäure? — Früher betrachtete man allgemein die im Körper der Pflanzen nur selten vermissten Nitrate als ein dem Boden entlehntes Rohmaterial. Neuerdings wurde jedoch mehrfach, so von Berthelot und André, die Ansicht verfochten, dass die Pflanzen auch ihrerseits fähig wären, aus irgend welchen Umwandlungsprocessen ihrer stickstoffhaltigen Bestandtheile Nitrate hervorgehen zu lassen. U. Kreusler liess eine Anzahl sorgfältig gereinigter Kartoffelknollen in angefeuchteten, mit destillirtem Wasser gewaschenen Sägespänen keimen und förderte die Entwicklung durch eine geeignete Nährstofflösung unter Ausschluss von Stickstoff. Die quantitative Prüfung nach Schlösing des Krautes und der Wurzeln unter Ausschluss der Knollen, die erfahrungsgemäss Nitrate höchstens in Spuren enthalten, ergab ein negatives Resultat. Es ist also der Nachweis erbracht, dass die in der Kartoffelpflanze zu gewissen Zeiten sich anhäufenden Nitrate nicht das Product eines an die Vegetation als solche geknüpften Processes vorstellen, sondern dass die Bedingungen ihres Auftretens ausserhalb der Pflanze gesucht werden müssen. Ob es dazu stets bereits fertiger Salpetersäure bedarf, oder ob auch anderweitige Stickstoffnahrung unter Umständen zu Nitrat umgebildet wird, ist noch zu entscheiden. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 999.*)

Ueber zwei neue Hydrate des Aetzkalis aus alkoholischer Lösung berichtet Ch. Göttig. Bisher war nur ein Hydrat $KOH + 2H^2O$ erhalten,

welches aus heisser, concentrirter wässriger Lösung in rhombischen Octaëdern erhalten wurde.

1. Aus einer sehr concentr. Lösung von KOH in hochprocentigem Alkohol (Verf. gebrauchte solchen von 96,8 %) scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur grosse säulenförmige Krystalle der Formel $2KOH + 9H^2O$ aus.

2. Lässt man eine mässig concentr. Lösung von KOH in hochprocentigem Alkohol bis etwa zur Hälfte unter einer Temperatursteigerung der Lösung auf über 110° versieden, so erstarrt dieselbe bei der Abkühlung zu einem dünnen Brei von sehr langen, feinen, filzigen Krystallnadeln, deren constante Zusammensetzung der Formel $2KOH + 5H^2O$ entspricht. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1094.*)

Skatol aus Strychnin. — C. Stoehr ist es gelungen, aus den Destillationsproducten des Strychnins mit Kalk Skatol zu isoliren. Man begegnet hierbei dem Skatol, einem specifischen Product der Eiweisszersetzung, sowohl im Darmrohr und bei Fäulnissprocessen, als auch beim Schmelzen mit Aetzkali, zum erstenmale als Zersetzungsproduct eines Alkaloïds. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1108.*)

Bei der **Oxydation der Ricinölsäure und Leinölsäure** mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielten W. Dieff und Al. Reformatsky aus der ersteren Trioxy- und aus der zweiten Tetraoxystearinsäure. Die Leinölsäure muss demnach auch 18 und nicht, wie behauptet wird, 16 Kohlenstoffatome enthalten. Diese Annahme wurde noch dadurch bestätigt, dass die Leinölsäure bei der Einwirkung von Jodwasserstoff und der darauf folgenden Behandlung mit Wasserstoff in statu nascendi gewöhnliche Stearinsäure giebt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1211.*)

Ist im Harn des Menschen freie Säure enthalten? — Schon Liebig vertrat die Ansicht, dass der Harn keine freie Säure enthält, sondern nur sauer reagirt durch die in ihm vorhandenen sauren Salze. E. Brücke zeigt dasselbe durch die Prüfung mit Congoroth, worauf noch $^1/_{65000}$ freie Hippursäure reagirt, dagegen Harn nicht. Auch freie Kohlensäure enthält der Harn nicht; die Kohlensäure, welche er durch Abdunsten verliert, verliert er durch Dissociation. (*Monatsh. f. Chem. 8, 95.*)

Hanfölsäure. — Aus den Untersuchungen von K. Hazura ergiebt sich, dass der Hanfölsäure die Formel $C^{18}H^{32}O^2$ zukommt. (Dieselbe wie die Leinölsäure, für welche jene Zusammensetzung, zuerst von K. Peters aufgestellt und jetzt (vgl. oben) von Dieff und Reformatsky hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes bestätigt wird. Anm. d. Ref.) Bei der Oxydation der Hanfölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird Sativinsäure $C^{18}H^{36}O^6$ gebildet, welche höchst wahrscheinlich als Tetraoxystearinsäure $C^{18}H^{32}(OH)^4O^2$ aufzufassen ist. In geeigneter Lösung mit Brom behandelt geht die Hanfölsäure in Hanfölsäuretetrabromid $C^{18}H^{32}Br^4O^2$ über, welches aus Eisessig oder Alkohol in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und bei 114—115° schmilzt. (*Monatsh. f. Chem. 8, 147.*)

An selber Stelle berichtet K. Hazura in Gemeinschaft mit A. Friedreich über **trocknende Oelsäuren.** Bei der Oxydation der Mohnöl- und Nussölsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht gleichfalls Sativinsäure; auch mit Brom geben sie dasselbe Product, wie die Hanfölsäure. Es müssen demnach diese drei Säuren als identisch angesehen werden. Dagegen erhielten die Verf. bei der Oxydation der Leinölsäure neben der Sativinsäure noch zwei andere Säuren: die Linusinsäure $C^{18}H^{30}O^2(OH)^6$ und Azelaïnsäure $C^9H^{16}O^4$ und bei der Behandlung mit Brom ein Bromproduct der Formel $C^{18}H^{30}Br^6O^2$, wodurch sich die Leinölsäure von den drei anderen, oben erwähnten wesentlich unterscheidet. Die Verfasser vermuthen, dass die sogenannte Leinölsäure noch eine flüssige ungesättigte Säure der Formel $C^nH^{2n-6}O^2$ enthält, welche zur Bildung der Linusinsäure Veranlassung

giebt und auch erklärt, weshalb das Leinöl das am leichtesten trocknende Oel ist. (*Monatsh. f. Chem. 8, 156.*)

Ueber Santoninfabrikation berichtet A. Busch. Die vor 3 Jahren in Tschimkent angelegte Santoninfabrik begann im Januar 1885 ihre Arbeit, nachdem 1 600 000 kg Wurmsamen zur Verarbeitung aufgespeichert waren. Die nöthige Salzsäure muss 3200 Kilometer weit von Orenburg durch die Steppen und die Wüste transportirt werden, wobei von 3800 Pud (1 Pud = 16,38 kg) 800 Pud durch Zerbrechen der Glasballons verloren gingen. Durch Behandlung des Samens mit Kalkmilch wird das Santonin in das in Wasser und besonders in Weingeist leicht lösliche Kalksalz $(C^{15}H^{19}O^4)^2Ca$ = santoninsaures Calcium übergeführt, während gleichzeitig viele andere vorhandene Körper in schwer lösliche Kalkverbindungen gebracht werden. Das santoninsaure Calcium wird durch Salzsäure in der weingeistigen Auslaugung, welche zunächst vom Alkohol befreit wird, zersetzt, wobei die Santoninsäure unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in Santonin übergeht: $C^{15}H^{20}O^4 = C^{15}H^{18}O^3 + H^2O$. In der ersten Zeit erhielt man in Tschimkent beim Neutralisiren der Auslaugung mit Salzsäure sehr viel Harz; wie B. bei seinen Versuchen im Laboratorium der Braunschweiger technischen Hochschule fand, geschieht das, wenn der Kalkzusatz zu gering ist, indem dann nicht alle durch den Kalk fixirbaren Substanzen gebunden werden, sondern in die Weingeistlösung gehen. Bei 20 % Kalk wird es vermieden. Die Raffination des Rohsantonins geschieht in Tschimkent durch Behandlung der weingeistigen Lösung mit Knochenkohle, welche zuvor mit verdünnter Salzsäure ausgezogen wird, um möglichst alle Mineralsubstanzen zu entfernen. Die Fabrik gewinnt durchschnittlich 1,9 % reines Santonin von dem in Arbeit genommenen Material, während nach den im obigen Laboratorium angestellten Versuchen 2,12 % gewonnen werden müssten. Dieser Verlust von 0,2 % Santonin ist wohl hauptsächlich der absorbirenden Wirkung der Knochenkohle zuzuschreiben. (*Journ. f. prakt. Chem. 35, 322.*)

Im weiteren Verlauf seiner **Untersuchungen über das Gold** gelangt Gerh. Krüss nunmehr zu den Halogenverbindungen und dem Atomgewicht desselben. Es ist daraus hervorzuheben, dass das Atomgewicht des Goldes zu 196,64 festgestellt wurde. Nach den erhaltenen Mittelzahlen kam eine durchschnittliche Differenz von 0,175 zwischen dem Maximum und dem Minimum vor, woraus sich berechnet, dass das Atomgewicht des Goldes auf ungefähr vier Zehntausendstel seines eigenen Werthes genau bestimmt ist. Es ist also höher gefunden, als es bisher angenommen wurde, da die zuletzt im Jahre 1850 durch Levol ausgeführten Bestimmungen die Zahl 195,83 ergeben hatten. Mit dem Werthe 196,64 reiht sich das Gold zugleich vollständig richtig in das natürliche System der Elemente ein, was bislang nicht der Fall war. (*Liebigs Ann. Chem. 238, 241.*)

Galactose aus Carragheen. — C. Schmidt hatte bereits gefunden, dass das Carragheen beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Aufgabe des gallertartigen Zustandes sich verflüssigt unter Bildung von Zucker, welcher die Fehling'sche Lösung reducirt. Wie W. Bauer und B. Tollens jetzt festgestellt haben, ist die hierbei entstehende Zuckerart Galactose. (*Liebigs Ann. Chem. 238, 302.*)

Ueber die Gerbsäure des Eichenholzes berichtet Carl Böttinger. Dieselbe gelangt seit einigen Jahren unter der Bezeichnung Eichenholzextract in mehr oder weniger gereinigtem, d. h. von Farbstoff befreitem Zustande in den Handel. Das Extract bildet eine dicke braune, zähflüssige Masse, welche sich beim Eintragen in kaltes Wasser unter Hinterlassung eines gelbgrauen Pulvers löst und eine braune Flüssigkeit bildet. Brom erzeugt in der Lösung keinen Niederschlag, wodurch sich der Gerbstoff des Eichenholzes wesentlich von den Rindengerbstoffen unterscheidet und sich andererseits dem Tannin nähert. Dampft man die Lösung auf dem Wasserbade ein

und behandelt den Rückstand mit Essigsäureanhydrid, so geht die Acetylverbindung der Eichenholzgerbsäure in Lösung. Durch Eingiessen der letzteren in lebhaft bewegtes Wasser wird die Acetylverbindung als hellgrauweisses, schweres Pulver abgeschieden und im Exsiccator getrocknet. Die Analyse ergab die Formel $C^{15}H^{7}(C^{2}H^{3}O)^{5}O^{9}$. Die Aceteichenholzgerbsäure ist weder in Wasser, noch in Aether oder Alkohol löslich, dagegen ist sie leicht löslich in Essigäther, Chloroform, Aceton und Eisessig.

Durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 135° wird sie in Eichenholzgerbsäure umgewandelt, welche die Zusammensetzung $C^{15}H^{12}O^{9} + 2H^{2}O$ hat. Dieselbe bildet ein lichtbräunliches Pulver, ist hygroskopisch und in Wasser und Alkohol leicht löslich. (*Liebigs Ann. Chem. 238, 366.*)

C. J.

Toxicologisches.

Ueber Ptomaine aus Reinculturen von Vibrio Proteus (Finkler und Prior) von O. Bocklisch. Bekanntlich sind die von Finkler und Prior s. Z. in den Entleerungen von an Cholera nostras erkrankten Menschen gefundenen Bacillen, nach der Beweisführung Koch's, nichts weiter als im normalen Darminhalt mehr oder weniger häufig vorkommende Spaltpilze, die demnach selbstverständlich mit der Cholera asiatica in gar keiner Beziehung stehen. Es ist aber beobachtet worden, dass diese Bakterien, wenn sie Versuchsthieren in reichlichen Quantitäten zugeführt werden, pathogene Erscheinungen und zuweilen auch den Tod zu verursachen im Stande sind. Verf. hat sich nun der Aufgabe unterzogen, chemisch zu ermitteln, ob durch die Thätigkeit dieser Bakterien ein specifisches Gift gebildet werde, wie es bei mehreren pathogenen Bakterien bereits nachgewiesen worden ist. Das Resultat dieser Untersuchungen war ein negatives, denn ein specifisches Toxin fand sich nicht. Der Finkler'sche Bacillus zerlegt demnach das Fleisch unter Bildung von Cadaverin und Ammoniak; Cholin und Kreatinin sind im Fleische präformirt. Von den isolirten Basen ist das Cadaverin ungiftig, und wenn dem Cholin und Kreatinin auch giftige Eigenschaften zukommen, so können dieselben unmöglich die pathogenen Erscheinungen verursachen, welche an den Versuchsthieren beobachtet werden. Dieses Resultat hat den Verf. nun veranlasst, seine Versuche nach einer andern Richtung hin fortzusetzen. Indem er die Thatsache in Erwägung zog, dass der Vibrio Proteus niemals als Reincultur im Darminhalt der Menschen beobachtet, sondern stets in Gesellschaft von Fäulnissbakterien, denen er sehr gut zu widerstehen vermag, vorgefunden wurde, fügte er dem zu seinen Versuchen verwandten Fleischbrei solche Culturen hinzu, denen gewisse Fäulnissbakterien beigemengt waren. Aus diesen Versuchen ging hervor, dass unter dem Einfluss der anwesenden Fäulnissbakterien die Production des Vibrio Proteus eine andere wird, indem an die Stelle des ungiftigen Cadaverins das stark giftige Methylguanidin tritt. —

Schliesslich wendet sich Verf. gegen die von Tamba in seinen „Studien über das Verhalten der Ptomaïne bei forensisch-chemischen Arbeiten“, über welche wir in dieser Zeitschrift (Mai-Heft 1 S. 488—10) referirten, aufgestellte Behauptung, „dass ätherische Lösungen von Alkaloïden mit Ptomaïnen nach Zusatz von entsprechenden Mengen gesättigter ätherischer Oxalsäurelösung nach längerem Stehen das Alkaloïd in Form eines sich krystallinisch ausscheidenden Oxalates vollkommen verlieren, während die Oxalate der Ptomaïne in Lösung bleiben“, nachdem er seine bez. Versuche mit chemisch reinen und genau definirten Ptomaïnen angestellt und gefunden hatte, dass sowohl das neutrale, als auch das saure oxalsaure Cadaverin weder im absoluten Alkohol noch in Aether löslich ist, dass durch diesen Beweis der von Tamba aufgestellte Satz unzulässig sei. — (*Ber. d. dtsch. chem. Ges. 1887 S. 1441—1446.*)

Tulipin. — Dieses Alkaloïd aus der Tulipa Gessneriana hat Gérard zuerst dargestellt, Nicot aber bezüglich seiner physiologischen Wirkungen näher untersucht. Zur Tödtung eines Frosches genügen 0,02, einer Katze 0,1 g und zwar tritt der Tod durch Herzlähmung ein. — In Dosen von 0,005 bis 0,006 binnen 24 Stunden erhöht es die Speichelabsonderung und wirkt abführend und urintreibend. (*Durch d. Med. Ztg. 1887. 10.*) *P.*

Therapeutische Notizen.

Untersuchungen über die therapeutischen Wirkungen des Methylals von A. Mairet und Combemale. Die schlafbringende Wirkung des Methylals wurde von den Verf. früher an Thieren beobachtet. Es hat sich bei Geisteskranken in Dosen von 5 bis 8 g als gutes Schlafmittel ohne jede schädliche Nebenwirkung in vielen Fällen gut bewährt, nur bei beginnendem Wahnsinn und Säufer-Wahnsinn versagte es seine Wirkung. (*Durch Ber. d. D. M. G. 1887. 8. aus Compt. rend. 104 — S. 1022. 24.*)

Acetophenon hat nach Grasset bei Injectionen in die Trachea durch nichttödtliche Dosen Schlaf hervorgerufen, während in einer „Notiz über die physiologische Wirkung von Acetophenon“ von V. Laborde, in Uebereinstimmung mit Grasset, Mairet und Combemale das Acetophenon per os und subcutan unwirksam sein und intravenös erst in tödtlicher Dosis Schlaf hervorrufen soll. (*Durch B. d. D. ch. G. 1887. 8. aus Compt. rend. soc. biol. 1885. 750—51.*)

Das Salol (salicylsaurer Phenoläther) besteht aus ca. 40 Procent Phenol und 60 Procent Salicylsäure. Es ist ein weisses, krystallinisches Pulver, in Wasser fast gar nicht, dagegen in Aether, Alkohol und fetten Oelen löslich; von leicht aromatischem Geruche und fast geschmacklos, geht es bei 43° C. in den flüssigen Zustand über und erscheint in geschmolzenem Zustande als farblose, ölige Substanz, die sehr bald wieder zu einer festen Masse erstarrt. Im Magensaft ist es ziemlich unlöslich, wird aber im Darm in seine beiden constituirenden Bestandtheile gespalten, die dann als Phenolschwefelsäure und Salicylursäure aus dem Organismus wieder ausgeschieden werden. Trotz seines hohen Gehaltes an Phenol, wie an Salicylsäure, hat das Präparat im Wesentlichen nicht die Nachtheile dieser Stoffe und hat es den Vorzug, im Munde nur einen schwach salzigen, wenig wahrnehmbaren Geschmack zu erzeugen. Die gemachten Versuche verweisen es bezügl. seiner therapeutischen Wirkung auf das Gebiet des Rheumatismus und der verwandten Krankheiten. (*Berl. Klin. Wchnschrft. 1887. 9.*)

Zur Verordnungsweise des Salols von Dr. Sahli-Bern. Der Geruch des Salols lässt sich am besten mit Ol. Menth. pip. verdecken. Seine Darreichung geschieht am vortheilhaftsten in Tablettenform, in Verbindung mit Amylum:

Rp. Saloli 0,5
Amyli 0,1.
Mf. pulv. d. I. dos. X.
comprimantur.

Salolsalben werden äusserlich gegen Geschwüre, Ekzeme, Pruritas, Pediculi, Scabies und dergl. angewendet, nach folgender Vorschrift:

Rp. Saloli 0,4—4,0
Olei Olivarum
sive Adipis suilli
sive Lanolini 40,0.
Mds. Aeusserlich.

Auch als Streupulver und Mundwasser hat es sich gut bewährt; bei ersterem darf man nur nicht zu viel Salol nehmen, da das Pulver sonst zu bald klumpig wird:

Rp. Saloli 0,5—5,0
Amyli 50,0.
Mfpulv. S. Streupulver.

Rp. Ol. Menthae pip. 5,0
Caryophyllorum.
Cort. Cinnam. zeyl.
Fruct. Anisi stell. ana 10,0
Spiritus 1000,0
Coccionellae pulv. 5,0.
Digere p. 8 dies et adde liquori filtrato
Saloli puriss. 2,5.
Mds. Salolmundwasser, tropfenweise bis zur milchigen Trübung zuzusetzen.
(*Aus Therap. Monatshefte durch D. Med. Z. 1887. 42.*)

Das Mollin, ein neues Seifenpräparat als Vehikel für die cutane Anwendung dermatologischer Medicamente von Th. Alfred Kirsten. Das Mollin wird vom Apotheker Theodor Canz in Leipzig dargestellt. Es ist eine weiche Seife, in welcher der Fettgehalt das Aequivalent der Basen um 17 Proc. übersteigt, es ist daher eine um 17 Proc. überfettete Seife. Das Vorhandensein von freiem Alkali und die dadurch verursachte Reizung der Haut ist ausgeschlossen, was ein wichtiger Vorzug des Mollins vor den bisher bekannten vielen Seifen ist.

Das Mollin enthält auf 100 Theile Fett 40 Theile Lauge und 30 Theile Glycerin, die Sapo kalinus albus auf 100 Theile Fett 56 Theile Lauge, die Hebrasche Sapo mollis auf 100 Theile Fett 60 Theile Lauge und 20 Theile Spiritus, die Sapo viridis auf 100 Theile Fett 75 Theile Lauge und 60 Theile Wasser.

Das von Canz hergestellte Mollin, zu welchem er nur die besten Rohproducte (reinstes, frisch ausgelassenes Nierenfett, Talg und feinstes Cochin-Kokosöl, sowie Glycerin. puriss. Ph. g. II) anwendet, zeigt im unvermischten Zustande eine mattweisse, ein wenig ins gelbliche spielende Farbe und besitzt eine überaus angenehme, gleichmässig weiche Consistenz, welche derjenigen einer guten, nicht zu weichen Fettsalbe gleicht; es lässt sich daher sehr leicht und gleichmässig auf der Haut vertheilen. Diese vortreffliche Consistenz verliert es nicht beim Aufbewahren, selbst in offenen Gefässen, noch durch Temperatureinflüsse wird dieselbe wesentlich verändert. Es kann daher in Apotheken nicht nur unbedenklich vorräthig gehalten, sondern auch in heissen Gegenden als Salbenvehikel angewendet werden, wo das Fett bekanntlich von zweifelhaftem Werthe ist. Zu der beschriebenen bequemen und angenehmen Anwendungsweise kommt noch der Vortheil grosser Sauberkeit im Gegensatz zu der Unsauberkeit der Fettsalben und der nöthigen, äusserst umständlichen Reinigung nach deren Gebrauch. — Was die Verwendung des reinen Mollins betrifft, so dürfte dasselbe wohl wie kein anderes Seifenpräparat für solche Fälle geeignet sein, wo es sich um eine entzündete oder sonst sehr reizbare Haut handelt; ganz besonders aber empfiehlt sich seine Verwendung zum Einreiben der Haut bei der Massage. Seine Hauptbedeutung aber gewinnt das Mollin als Vehikel für Medicamente. In erster Linie steht hier das Mercur-Mollin, Mollinum hydrargyri cinereum, welches in demselben Verhältniss wie das officinelle Unguentum hydrargyri cinereum (vorgeschrieben ist 1 Theil Mercur auf 2 Theile Mollin), hergestellt wird. Dasselbe zeigt eine schöne silbergraue Farbe und ist so innig mit dem Mercur gemischt, wie es bei der Fettsalbe kaum möglich ist, denn dasselbe lässt weder so, noch nach dem Verreiben auf der Haut, selbst mit Hülfe der Lupe, keine Quecksilbertheile erkennen. Es lässt sich wie das reine Mollin vorzüglich auf der Haut verreiben und eben so leicht wieder von der Haut entfernen.

Andere empfehlenswerthe Verbindungen des Mollin sind die mit Styrax, Pix liquida, Acidum carbolicum, Acidum salicylicum, Acidum tannicum, Balsamum peruvianum; Chrysarobinum, Hydrargyrum praecipitatum album und rubrum, Ichtyol, Jodoform, Naphthalin, Naphthol, Sublimat, Sulfur, Thymol. — In neuester Zeit bringt Canz das Mollinum in Sorten in den Handel, in weicher und härterer Consistenz. —

Zwei neue Mollin-Präparate, als Ersatz der Jodtinctur und Jodkaliumsalbe von Th. Alfred Kirsten. Im Anschluss an Obiges bringt Verfasser die Mittheilung, dass es Canz gelungen ist auch ein Mollinum Tincturae Jodi und Mollinum Kalii jodati herzustellen, welche wiederum den Beweis liefern, welche vorzügliche Salbengrundlage das Mollin ist. (*Aus v. Verf. einges. Sep.-Abdr. a. d. Mon.-Hftn. f. prakt. Dermat.*)

Ueber die Wirkungen des salzsauren Hyoscins. Nach den Versuchen von A. Sohrt mitgetheilt von Prof. R. Kobert. — Schon Buchheim und Schroff vermutheten im Hyoscyamus niger, ausser dem Atropin resp. Hyoscyamin ein weiteres Alkaloïd, da erfahrungsgemäss das Extractum hyoscyami beruhigend wirkt, während das Atropin dies nicht thut. Später kam unter der Bezeichnung „amorphes Hyoscyamin" ein extractförmiges Präparat in den Handel, welches eine noch deutlichere beruhigende Wirkung zeigte, aber es gelang erst Ladenburg (Lieb. Annal. 206. Bd. S. 274), dieses Alkaloïd, welches er Hyoscin nannte, aus den Mutterlaugen des Hyoscyamins, in denen es unkrystallisirt zurückbleibt, darzustellen. Er löste zu diesem Zweck diese eingedampfte Mutterlauge, welche noch krystallinisches Hyoscyamin enthielt, in verdünnter Salzsäure und fällte mit Goldchlorid. Das Goldsalz des Hyoscins fällt dabei zuerst, harzartig, heraus, konnte aber nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen, gutausgebildeten, mässig glänzenden, breiten, gelben Prismen erhalten werden, während aus den Mutterlaugen desselben fast reines, bei 160° C. schmelzendes Hyoscyamingold dargestellt werden konnte. Das letztere unterscheidet sich von ersterem durch eine geringere Löslichkeit, einen schwächeren Glanz, seine besser ausgebildeten Krystalle und durch seinen höheren Schmelzpunkt, der (beim reinen Salz) bei 196—198° C. liegt. — Um das Goldsalz vollständig rein darzustellen, wird das Gold mit Schwefelwasserstoff gefällt und so das Chlorhydrat des Alkaloïdes hergestellt, dieses nach dem Kochen mit Thierkohle, wieder in das Goldsalz verwandelt, welches dann sofort krystallisirt und welches bei noch dreimaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt bei 198° zeigte. Es entspricht der Formel $C^{17}H^{23}NO^{3}$, das Hyoscin ist also mit dem Hyosciamin und Atropin isomer. Das reine Alkaloïd konnte krystallinisch nicht dargestellt werden. Der Name Hyoscin war von Höhn und Reichardt (Lieb. Annal. 157. Bd. S. 98) für das basische Zersetzungsproduct des Hyoscyamins vorgeschlagen, doch hat Ladenburg nachgewiesen, dass dieses mit dem Tropin identisch sei und daher die Bezeichnung Hyoscin für das neue Alkaloïd eingeführt.

Von den Salzen des Hyoscins werden das Hyoscinum hydrojodicum, hydrobromicum und hydrochloricum, letzteres jetzt von E. Merck in Krystallform dargestellt, während es früher nur amorph erhalten wurde. Zu den Versuchen der Verf. wurde das Hyoscinum hydrochloricum benutzt.

Vergleichende Versuche über die Reactionen von Hyoscin und Atropin ergaben folgendes Resultat:

Reagens	Atropin	Hyoscin
Goldchlorid	Amorpher gelber Niederschlag	Krystallinischer gelber Niederschlag
Kaliumwismuthjodid	Braunrother amorpher Niederschlag	Ziegelrother amorpher Niederschlag

Reagens	Atropin	Hyoscin
Phosphormolybdänsäure	Weisser amorpher Niederschlag	Weisser amorpher Niederschlag
Phosphorwolframsäure	Weisser amorpher Niederschlag	Weisser amorpher Niederschlag
Kaliumquecksilberjodid	Gelblicher Niederschlag, krystallis. beim Eintrocknen	Gelblicher Niederschlag, krystallis. beim Eintrocknen
Jodkalium	Brauner amorpher Niederschlag	Brauner amorpher Niederschlag
Kaliumcadmiumjodid	Gelblicher Niederschlag, krystallis. beim Eintrocknen	Gelblicher Niederschlag, krystallis. beim Eintrocknen
Platinchlorid	Amorpher Niederschlag	Amorpher Niederschlag
Pikrinsäure	Gelber Niederschlag	Gelber Niederschlag
Kohlens. Ammon	Kein Niederschlag	Kein Niederschlag
Tannin	Graubrauner Niederschlag, löslich in HCl	Graubrauner Niederschlag, löslich in HCl.

Beide Alkaloïde geben, mit Acidum nitricum fumans eingedampft und dann mit alkoholischer Kalilauge betupft, zuerst eine violette, dann eine kirschrothe Färbung. Wenn man einen Tropfen conc. Schwefelsäure mit einem Krystall molybdänsauren Ammoniaks erhitzt, dann das Alkaloïdsalz und einige Tropfen Wasser hinzusetzt, so geben sowohl das Atropin wie das Hyoscin den bekannten Spiraeageruch.

Bezüglich des chemischen Verhaltens des Hyoscins im Organismus wurde festgestellt, dass dasselbe bei grossen Dosen, zum grössten Theil durch den Harn ausgeschieden wird, wie dies auch beim Atropin der Fall ist.

Die Wirkung des Hyoscins auf das Herz wurde dahin festgestellt, dass die hemmenden Vagusfunctionen beim Menschen gerade so, wie bei kalt- und warmblütigen Thieren durch dasselbe und zwar schon durch Dosen von 1 mg aufgehoben werden.

Das Hyoscin wirkt, wie das Atropin, auf die Gefässe der isolirten Nieren von Warmblütern, ebenso wie beim intakten Frosche, erweiternd ein. Dagegen beeinflusst es das vasomotorische Centrum gar nicht, während das Atropin in grossen Dosen lähmend auf dasselbe einwirkt, auch wird weder der Puls noch die Respiration beeinflusst. Ferner wird die Speichel- und Schweisssecretion von demselben herabgesetzt, auch wirkt es lähmend auf diejenigen motorischen Nervenapparate des Darmes, welche vom Muscarin (Pilocarpin und Nicotin) gereizt werden. Die Wirkung des Hyoscins auf die Pupille ist bei einer Lösung von 1 pro Mille schneller und stärker als die des Atropins in der Stärke von $^1/_2$ Procent, aber die Wirkung hält weniger lange an; eine Einwirkung des Hyoscins auf das Rückenmark scheint nicht stattzufinden, dagegen scheint es auf das Gehirn gesunder Menschen in der Weise eines schwachen Narcoticum zu wirken. — Es ist schliesslich durch Versuche nachgewiesen, dass das Hyoscin fast bei allen Krankheitsformen, die mit Aufregungszuständen verbunden sind, prompt Schlaf oder wenigstens Ruhe zu schaffen geeignet ist, selbst wenn die anderen hierher gehörigen Mittel gar nicht gewirkt hatten. (*Separatabdr. aus d. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. Bd. 22.*)

Ueber die Anwendung von Alantsäure und Alantol von Dr. Marpmann. — Die Alantsäure und das Alantol sind bekanntlich, ebenso wie das Helenin Bestandtheile der Wurzel von Inula Helenium, welche bei Destil-

lation derselben mit Wasser als ein Gemenge sich im Destillat vorfinden. Das Helenin $C^{12}H^{16}O^2$ wird seit einigen Jahren in der inneren Medicin angewendet, nachdem Korab dasselbe als ein Asepticum bei tuberculösen Krankheiten empfohlen hatte. Aehnlich verhalten sich die Alantsäure (Alantsäure-Anhydrid $C^{15}H^{20}O^2$) und das Alantol $C^{20}H^{32}O$ nach Versuchen des Verf., indem mit Tuberkelmasse geimpfte Thiere zu Grunde gingen, während solche, welche gleichzeitig mit dem Medicament gefüttert waren, die Infection überstanden. Auf den Menschen üben die genannten Medicamente keinerlei nachtheilige Folgen, Phthisiker sollen sich nach dem Gebrauche wohler befinden. —

Die Alantsäure krystallisirt aus Alkohol in weissen Krystallen, schmilzt bei 91° C., sublimirt unter Abgabe von H^2O und verwandelt sich in Alantsäure-Anhydrid. Beide Säuren sind in Alkohol, aber nicht in Wasser löslich, bilden aber mit Alkalien in Wasser lösliche Salze. — Das Alantol ist eine aromatische Flüssigkeit, welche bei 200° siedet und die Polarisationsebene nach links dreht: es hat ozonisirende, dem Terpentinöl ähnliche Eigenschaften, eignet sich aber besser als dieses zum inneren Gebrauche und zum Einathmen. (*Bresl. ärztl. Zeitschr. 1887. 5. Durch Med.-Chir. Rdsch. 1887. 8.*)

Ueber den Nachtheil der Anwendung des Eisens in hohen Dosen von Strahon. — Man hat bisher nur Darmconcretionen beobachtet, welche durch Wismuth und Magnesia gebildet waren. Verf. beobachtete, dass nach anhaltendem, mehrwöchentlichem Gebrauche von Eisen in hohen Dosen sich ein Gastro-Intestinal-Catarrh entwickelte, wenn er nicht von Diarrhöe begleitet ist oder wenn Purgantien nicht zur Anwendung kommen, schmerzhaftes Erbrechen und Schlaflosigkeit zur Folge hat; ganz besonders nach Eisensulfat-Anwendung treten diese Erscheinungen auf. (*Med.-Chir. Rdsch. 1887. 8.*)

Jodolwachs zum Ausfüllen cariöser Zähne empfiehlt L. Williams im Journ. of Dentist Assoc. nach folgendem Recept:

Rp.	Paraffini solid.	7,50	Gr.
	Cetacei	7,50	„
	Jodoli	4,00	„
	Carmini	0,06	„
	Cerae flavae	12,00	„

Eisensalicylat empfiehlt Dr. Braithwaite gegen Diarrhöe mit fötidem Stuhlgang:

Rp.	Ferr. sulfuric.	1,5
	Natr. salicylic.	1,5
	Glycerini	10,0
	Aq. dest.	70,0

S. alle Stunden 1 Theelöffel.

Das Ferr. sulfur. sowie das Natr. salicylicum werden gesondert gelöst und dann gemischt. (*D. Med. Z. 1886. 97.*)

Das Morrhuol. — Chapoteau hat die Grundstoffe des Leberthrans durch Eliminirung seiner Fette isolirt, um den Unbequemlichkeiten, welche das Einnehmen von Leberthran bei so vielen Patienten verursacht, zu begegnen. Er nennt das erhaltene Product Morrhuol, welches ein scharfer bitterer, sehr aromatischer Körper ist, der bei gewöhnlicher Temperatur theilweise krystallisirt. Das nach der Extrahirung dieser Stoffe zurückbleibende fette Oel hat, nach den angestellten Versuchen zu urtheilen, gar keinen therapeutischen Werth mehr, was allerdings den Beweis liefern würde, dass in der That die wirksamen Bestandtheile der Dorsch- oder Kabeljauleber in dem Morrhuol enthalten sind. Das Morrhuol soll, nach den angestellten Versuchen, nicht nur eine vorzügliche Wirkung bei Behandlung der chronischen Bronchitis und Tuberkulose, sondern auch bei Behandlung des Kropfes

gezeigt haben. Pernod nennt es ein Specificum gegen den Kropf und giebt es in Kapseln von 0,2 g zu 6 Stück täglich. Chapoteau verabreichte es in Kapseln à 0,2 g, die dem 25fachen an Leberthran, also 5 g von diesem, entsprechen und zwar Erwachsenen 4 bis 6, Kindern 2 bis 4 Stück täglich. (*Aus Sem. méd. S. 491 durch D. Med. Ztg. 1886. 98.*

Mit **Glykonin** bezeichnet man eine Mischung von 4 Theilen Eidotter und 5 Theilen Glycerin. Die Eidotter werden im Mörser tüchtig gerührt und das Glycerin allmählich zugesetzt. Es wird bei Hautaffectionen verwendet. (*D. Med. Ztg. 1886. 98.*)

Das **Piliganin** ist das Alkaloïd einer in Brasilien heimischen Lycopodiacee, wahrscheinlich Lycopodium Laursorus. Das Piliganin ist löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, wenig löslich in Aether. Das über Schwefelsäure getrocknete Chlorid giebt mikroskopische Krystalle, die sehr leicht zerfliessen. Nach den angestellten Thierversuchen hat es eine Erbrechen und Abführung erregende Wirkung und ist sehr giftig. (*D. Med. Zeit. 1886. 102.*)

Gegen **schuppiges Ekzem der Kopfhaut** empfiehlt Michele:

Rp. Boracis	150,0		Rp. Acid. boric.	5,0
Spir. Vini		oder	Vaselini	30,0
Aq. Rosar. ana	120,0		Bals. peruv.	gtt. 8

(*Aus the Chemist and Druggist.*)

Als antiseptisches, erfrischendes, angenehm riechendes und schmeckendes **Zahnpulver** empiehlt Macgregor:

Rp. Acid. borici sbt. plv. 40,0
Kali chlorici „ 60,0
Resinae Guajaci „ 20,0
Calcar. carbon. „ 60,0
Magnesiae carbon. „ 300,0
Ol. Rosar. gtt. 1

Jodoform hat Gregorjew in 17 Fällen gegen Skabies mit Erfolg in folgender Salbe angewendet:

Rp. Jodoform 4,0
Cerae flav. 25,0
Ol. Oliv. 9,5
f. ungt. —

Coca-Wein. — Die Ph. Gall. schreibt vor:

Rp. Fol. Coca 60
Vin. Xerens. 1000
dig. 10 dies exprime et cola.

In Deutschland ist folgende Formel üblich:

Rp. Fol. Coca 8
Vin. Xerens. 100

dig. 7 dies, exprime et cola, in part. 7 Colcherae solae part. 1 Sacchari et filtre. (*Durch D. Med. Ztg. 1887. 10.*) *P.*

Vom Auslande.

Pyrethrin. — Einer neuen Analyse zufolge, welche Thompson ausführte, enthält die Wurzel von Anacyclus Pyrethrum ausser Pyrethrin noch scharfes Harz, flüchtiges Oel, gelben Farbstoff, Gerbsäure, Gummi und Inulin. Pyrethrin ist ein dunkelbraunes Weichharz von unangenehmem Geruch und brennendem Geschmack, welches, in geringer Menge auf die Zunge gebracht, starken Speichelfluss herbeiführt. In concentrirter Lösung auf die Haut gepinselt, bewirkt das Pyrethrin intensive Röthung und, falls der Fleck

bedeckt gehalten wird, Pustelbildung. Man erhält das Pyrethrin durch Abdampfen eines gewaschenen Aetherauszuges oder besser, indem man die gröblich gepulverte Rad. Pyrethri mit Alkohol percolirt, das erschöpfte Pulver mit Essigsäure durchfeuchtet und nochmals mit Alkohol kocht, die Abkochung filtrirt und die vereinigten Flüssigkeiten abdampft. Das so gewonnene Extract — das Pyrethrin — ist in Alkohol, Aether, fetten Oelen und Essigsäure löslich und besteht aus einem scharfschmeckenden, harten, in concentrirten Alkalilösungen unlöslichen Harz und einem dunkelgelben Oel, welches in Alkalien löslich ist und der scharfen Eigenschaften des Harzes ermangelt. Dass die Rinde der Rad. Pyrethri das Pyrethrin in besonders reichlicher Menge enthält, ist bekannt. (*Pharm. Journ. Transact. Jan. 15. 1887.*)

Coffeïngehalt verschiedener Kaffeesorten. — Den verschiedenen Coffeïnbestimmungsmethoden, deren man sich bisher bei der Beurtheilung von Kaffee bediente, fügen Dr. Paul und Cownley eine neue hinzu, welche sich vor den früheren durch gleichmässige Resultate auszeichnet. Das Verfahren ist folgendes: Roher, nicht ausgetrockneter, fein gepulverter Kaffee (50 g) wird mit gelöschtem, feuchtem Kalk gemischt und im continuirlichen Percolator (vergl. Waitt in Pharm. Journ. Vol. XIV. p. 376) vermittels Alkohol extrahirt. Der Alkohol wird darauf verdampft, der trockene Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen und der nach dem Erkalten filtrirte Auszug vermittels Chloroform, welches beim Verdampfen das Coffeïn rein hinterlässt, ausgeschüttelt. Die Verfasser untersuchten verschiedene Roh-Kaffees und fanden im

Coorg-Kaffee . . .	1,10 Proc. Coffeïn,
Guatemala-Kaffee. .	1,18 „ „
Travancore-Kaffee .	1,16 „ „
Liberia-Kaffee . . .	1,20—1,28 Proc. Coffeïn.

Bei geröstetem Kaffee soll der Procentgehalt an Coffeïn im Verhältniss der durch den Röstprozess verdampften Wassermenge steigen. Auch hier erzielten Paul und Cownley constante Analysenwerthe, zugleich treten dieselben der in der „Allgemeinen Kaffee-Zeitung" ausgesprochenen Behauptung, durch das Rösten der Bohnen gehe Coffeïn verloren, energisch entgegen, indem sie an der Hand instructiver Versuche zeigen, dass der Coffeïngehalt vor und nach dem Rösten derselbe ist. Als Durchschnittsziffer für den Coffeïngehalt der bisher untersuchten Kaffeesorten bezeichnen die genannten Autoren 1,3 Proc. (*Pharm. Journ. Transact. Jan. 87.*)

Neues Reagens auf Gerbsäure. — Zur Unterscheidung von Gerb- und Gallussäure bedient sich J. E. Saul einer 20procentigen alkoholischen Thymollösung. Von dem zu untersuchenden Körper wird 0,01 g mit 3 ccm Wasser geschüttelt, dann mit 3 Tropfen Thymollösung und 3 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt. War Tannin zugegen, so resultirt eine rosenrothe Flüssigkeit, im anderen Falle bleibt dieselbe farblos oder es tritt nur in der am Boden des Reagensglases befindlichen Schwefelsäureschicht eine ganz schwache Rosafärbung auf, welche mit der intensiven Tanninreaction durchaus nicht verwechselt werden kann. Verfasser glaubt oben geschildertes Verhalten des Tannins auf einen geringen Traubenzuckergehalt zurückführen zu müssen, welcher das im Handel befindliche Tannin stets (selbst das mit „purissimum" bezeichnete E. Merk'sche Fabrikat) begleitet, und von welchem vielleicht nur das von Hugo Schiff aus der Gallussäure dargestellte und mit „absolutum" bezeichnete Tannin ganz frei ist. (*Pharm. Journal and Transact. Nov. 13. 1886.*)

Jodoform ein Antisepticum? — Nachdem bereits die Arbeiten Reynolds' (vergl. Archiv 1887 Referate über Wismuthoxyjodid) dargethan haben, dass das giftige Jodoform sehr gut durch das harmlosere Wismuthoxyjodid ersetzt werden kann, bemühen sich neuerdings Heyn und Roosing, sogar

die antiseptische Wirkung genannten Medicaments in Frage zu ziehen. Die Verf. haben gefunden, dass das Jodoform sowohl in Substanz als auch in sterilisirten Olivenöl- und Serumlösungen die Keimfähigkeit der Mikroorganismen nicht nur nicht beeinträchtige, sondern dass dasselbe unter Umständen sogar als Träger pathologischer Keime fungiren könne, und dass es daher rathsam sei, vor dem Gebrauch das Jodoform, welches als Verbandmittel immer werthvoll bleiben werde, vermittels Sublimatlösung zu sterilisiren. (*Lancet Febr. 12. p. 228.*)

Cocain, dessen Prüfung auf amorphes Alkaloid. — Gegen die Giesel'sche Cocaïnprobe, welche in der Erzeugung eines rothvioletten Niederschlages durch Kaliumpermanganat in reinen Cocaïnsalzlösungen ohne gleichzeitige Reduction des Permanganats besteht, sind schon mehrfach Bedenken erhoben geworden und zwar wegen der übertriebenen Empfindlichkeit dieser Reaction, welche selbst minimale Spuren von amorphem Alkaloïd durch eine Reduction des Kaliumpermanganates anzeigt. H. Maclagan empfiehlt daher folgendes für die Praxis geeignetere Verfahren: 0,06 Cocaïn. mur. wird in ca. 60 g Wasser gelöst, die Lösung mit 2 Tropfen Salmiakgeist versetzt und nun die Innenwandung des Reagensglases mit einem Glasstabe gerieben. War das Cocaïnsalz rein, so treten an den geriebenen Stellen alsbald deutliche Streifen hervor, und es entsteht ein flockiger Niederschlag, während die Lösung im Uebrigen durchsichtig bleibt; liegt dagegen eine Verunreinigung mit amorphem Alkaloïd vor, so treten die erwähnten Streifen nicht auf, und die Flüssigkeit bleibt längere Zeit milchig trübe. — Man kann übrigens eine theilweise Abscheidung des amorphen Alkaloïdes — eine dem Canadabalsam ähnliche, nur etwas härtere, gelb durchscheinende Masse — herbeiführen, indem man der Cocaïnsalzlösung tropfenweise Salmiakgeist zufügt, bis ein flockiger Niederschlag entsteht und dann absetzen lässt. Das amorphe Alkaloïd setzt sich in klebriger Schicht der Innenwandung des Gefässes an, und man kann die Flüssigkeit klar abgiessen. (*Amer. Drug. Febr. p. 22.*) *G. Gr.*

Directe Bindung von atmosphärischem Stickstoff durch die Ackererde muss heute als feststehende Thatsache betrachtet werden, nachdem Berthelot durch exacte Versuche, welche mit der grössten Umsicht, theilweise in hermetisch geschlossenen Gläsern, angestellt und über einen ganzen Sommer ausgedehnt wurden, jeden Zweifel in dieser Richtung behoben hat. Zunächst scheint der atmosphärische Stickstoff dabei in die Zusammensetzung von Mikroorganismen einzutreten und auf diesem Umwege in die eigentlichen Pflanzen zu gelangen. Auch bei vollständigem Fehlen der letzteren wird vom Boden atmosphärischer Stickstoff fixirt. In denjenigen Versuchen, bei welchen Regenwasser nach dem Durchsickern durch reine Erde wieder aufgefangen und untersucht wurde, zeigte es einen weit höheren Gehalt an Stickstoff in der Form von Nitraten, als seinem ursprünglichen Gehalt an Ammoniak und Salpetersäure entsprach. Die Stickstoffbindung ist stets stärker in einem von Regenwasser zeitweise durchströmten, als in einem davor geschützten Boden, wahrscheinlich infolge einer in jenem Falle steigenden Lebensthätigkeit der vorerwähnten vermittelnden Mikroorganismen. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 318.*)

Bei der Elektrolyse von Alkalien in verdünnter Lösung hat Duter oft beobachtet, dass das Volumen des entwickelten Sauerstoffs nicht die Hälfte des freiwerdenden Wasserstoffvolumens betrug, sondern viel weniger, zuweilen nur ein Viertel des ersteren. Nähere Untersuchung ergab, dass dies eine Folge der Bildung einer Verbindung von Alkali mit Wasserstoffsuperoxyd sei, eine Verbindung, welche nicht durch blosses Erwärmen, sondern erst durch Zusatz einer Säure zerlegt wird. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 323.*)

Unreines Natriumbromid scheint im Handel keine Seltenheit zu sein, wenigstens spricht dafür ein Bericht von Chiappe, welchem eine zum

Lösen im Wasser bestimmte Mischung von Bromnatrium und Bromammonium durch den Empfänger wieder zurückgebracht wurde, da dieselbe stark nach Ammoniak roch und sich nicht klar in Wasser löste. Der Grund dieser Erscheinungen ist unschwer einzusehen. Man gewinnt fabrikmässig das Natriumbromid durch Sättigen einer rohen Natronlauge mit Brom und Glühen des resultirenden Gemenges von Bromid und Bromat. Dabei wird aber nicht nur letzteres gleichfalls in Bromid übergeführt, sondern auch ein Theil des Bromides zersetzt, wodurch freies Alkali entsteht, welches seinerseits Kieselsäure zu binden und in Lösung zu halten vermag. Dieses Natron entwickelte natürlich aus dem hinzugemischten Bromammonium Ammoniak, sich selbst an dessen Stelle setzend. Hierdurch ging aber das Lösungsmittel für Kieselsäure verloren, welche sich nun beim Lösen des Salzgemenges in Wasser abscheiden musste. Der Genannte empfiehlt daher reines Natriumcarbonat zur Fabrication zu verwenden und das Bromat durch Eisenfeile zu reduciren. *(L'Orosi, 1887, Febbraio, pag. 56.)*

Ueber die Wirkungen des Lichts, sowie der Wärme hat Duclaux eine Reihe von chemischen Untersuchungen ausgeführt, welche sich auf eine grosse Menge von Kohlenstoffverbindungen erstreckten und manche interessante Ergebnisse lieferten. Es zeigte sich dabei, dass alle Oxydationsvorgänge, welche die Wärme hervorbringt, auch durch das Licht veranlasst werden können, nicht aber umgekehrt, dass vielmehr eine Menge von Reactionen nur unter Lichteinfluss eintreten. Alle diese Reactionen laufen hinaus auf eine Spaltung des ursprünglichen Molecüls in einfache zusammengesetzte Verbindungen oder Elemente. Die Zahl dieser Spaltungsproducte ist verhältnissmässig klein. Eine Hauptrolle unter denselben spielen die Ameisensäure, Buttersäure, Essigsäure, Methyl- und Aethylalkohol, Aethylaldehyd. Nicht immer ist das Oxydationsproduct unabhängig von der Quelle, welcher es seinen Sauerstoff entnimmt. So liefert die Milchsäure bei dem Verbrennen an der Luft Essigsäure, bei der Oxydation mit Quecksilbersalzen aber Buttersäure. Die Annahme, dass die Verbrennungsproducte schon als fertige Gruppen im ursprünglichen Molecül vorhanden gewesen seien, wird durch die Thatsache widerlegt, dass sich dieselben Oxydationsproducte bei den Verbindungen verschiedenster Typen wiederfinden. Stets enthalten die Umlagerungsproducte eine kleinere Anzahl von Wasserstoff- und Kohlenstoff-Molecülen als der ursprünglichen Körper, eine Regel, welche ausnahmslos gilt, wenn man die Formeln der ja zweibasigen Oxalsäure und Milchsäure verdoppelt. Das so energisch wirkende Kaliumpermanganat vermag keine andern Oxydationsproducte hervorzubringen, als Licht und Wärme unter geeigneten Bedingungen. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV., p. 324.*)

Die Wirkung von Quecksilberdämpfen auf die Blätter ist neuerdings wieder von Jodin experimentell studirt worden, nachdem schon früher andere Forscher, wie Boussingault, festgestellt hatten, dass die Fähigkeit, Kohlensäure unter Lichteinfluss zu zersetzen, unter jenen Dämpfen leide. Nun wurde von dem Erstgenannten als wesentlichstes Resultat seiner Beobachtungen ermittelt, dass durch die Quecksilberdämpfe, deren Menge in 1 Liter Luft bei Normaltemperatur 0.00071 nicht übersteigt, der sogenannte Austrocknungswiderstand der Blätter mehr oder weniger aufgehoben wird. Dabei spielt jedoch auch die chemische Natur des Gases eine Rolle, in welchem der Quecksilberdampf enthalten ist. (*An. agron. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV., p. 309.*)

Phytolacca decandra ist eine nichts weniger als harmlose Pflanze und deshalb die Verwendung ihres Beerensaftes zum Auffärben von Rothwein keineswegs zu billigen. Nicomede berichtet über Vergiftungsfälle, welche sowohl durch die Wurzel als auch durch die Beeren herbeigeführt worden sind und durch acute Gastroenteritis den Tod veranlasst haben. Als Gegenmittel empfiehlt er nach Darreichung eines Brechmittels fette Oele und

schwache Säuren, ohne spätere Anwendung von Excitantien auszuschliessen. Der Genannte hat sowohl die Phytolaccinsäure, als auch das Phytolaccin aus den betreffenden Pflanzentheilen isolirt. Behufs Nachweises des Phytolaccafarbstoffes im Rothwein wurde zuerst die Hauptmenge seines natürlichen Farbstoffes durch Leimlösung und Tannin ausgeschieden und dann erst mit den bekannten Reagentien geprüft. (*L'Orosi, 1887, Marzo, p. 77.*)

Die Samen von Lolium temulentum sollen, wie es scheint, in unserer an Empfehlungen neuer und alter Arzneimittel so reichen Zeit, auch noch zu Ehren kommen. Wenigstens werden dieselben als unschädliches, schlafbringendes Mittel von Bargellini dringend empfohlen, welcher als Ersatz für Morphium abends erst 3 und steigend bis zu 11 zerquetschte Loliumkörner bei Krebsleiden und ähnlichen Zuständen mit günstigstem Erfolge gegeben haben will. (*L'Orosi, 1887, Marzo, p. 73.*) *G. V.*

C. Bücherschau.

Hager's Untersuchungen. Ein Handbuch der Untersuchung, Prüfung und Werthbestimmung aller Handelswaaren, Natur- und Kunsterzeugnisse, Gifte, Lebensmittel, Geheimmittel etc. Zweite umgearbeitete Auflage herausgegeben von Dr. H. Hager und Dr. E. Holdermann. 12. und 13. Lieferung. (Des zweiten Bandes 3. und 4. Lieferung.) Leipzig, E. Günther's Verlag, 1887.

Es ist, aus den an dieser Stelle schon öfter dargelegten Gründen, ziemlich mühsam, sich über den Inhalt der neu erscheinenden Lieferungen des Handbuches zu orientiren. Die beiden vorliegenden Lieferungen umfassen ausschliesslich organische Substanzen; welche Eintheilung für dieselben getroffen ist, ist aber nicht genau ersichtlich, denn es werden z. B. Kreosot — Anilin — Conydrin, Saponin — vergiftetes Kanarienvogelfutter, Meerzwiebel — Raute — Weingeist einträchtlich nebeneinander abgehandelt. Die Bearbeitung ist eine recht fleissige, zwei Stellen sind dem Referent beim Durchblättern der Lieferungen aber aufgefallen, an welche die verbessernde und ergänzende Hand mehr als geschehen, hätte gelegt werden sollen. Ueber die Prüfung des Opiums auf Morphingehalt und über die Prüfung der Chininsalze ist in der letztverflossenen Zeit so viel Neues veröffentlicht worden, dass darüber nicht hinweggegangen werden durfte.

Die Verlagshandlung stellt den Abschluss des ganzen Werkes noch im Laufe dieses Jahres in Aussicht.

Dresden. *G. Hofmann.*

Ostfriesland und die ostfriesischen Inseln in ihrem Verhältniss zur neueren Gesundheitspflege und zur Verbesserung des Bodenertrages; von F. Schrage in Pewsum, Norden. Norderney, H. Braams.

Verfasser hat in einer kleinen Abhandlung verständlich und lehrreich die für die genannten Gegenden ebenfalls nothwendigen Einrichtungen beschrieben, welche sich auf das Tonnensystem mit Torfstreu beziehen, unter Voranbesprechung des Einflusses der Bacterien, der Desinfection und der Mittel überhaupt gegen Fäulniss, die namentlich durch die Torfstreu gehindert oder geändert werden soll. Das Schriftchen sei Allen empfohlen, welche sich dieser wichtigen Aufgabe der Gesundheitspflege widmen und sie als eine neue, der fortschreitenden Forschungen der Wissenschaft entsprechenden Förderung betrachten, auch für das Gebiet der Pharmacie, welcher der ausführende Theil der Gesundheitspflege unbedingt gehört.

Reichardt.

Beiträge zur Kenntniss des japanischen Klebreises, Mozigome. Inaugural-Dissertation von Yunishiro Shimoyama, Magister der Pharmacie aus Tokio, Japan. Strassburg, Universitäts-Druckerei.

In Japan fasst man unter dem Namen Mozigome alle die Reissorten zusammen, die, abweichend von dem gewöhnlichen, dort das Brod der Europäer ersetzenden Reise, im gedämpften Zustande sich zu einer klebrigen Masse, zu halbkugelförmigen Kuchen, oder Platten formen lassen, die bei besonderen Gelegenheiten als Opfergaben dargeboten, oder nach Zusatz verschiedener Gewürze als Speisen, Arzeneien etc. Verwendung finden. Verfasser bespricht zunächst die Kultur des Klebreises, die verschiedenen Sorten und Varietäten, die aber in ihrer morphologischen Beschaffenheit von den gewöhnlichen Reissorten nicht abweichen, und berichtet dann weiter über die Resultate, die eine von ihm ausgeführte Untersuchung der in der Mozigome befindlichen Stärke ergeben. S. 23 finden wir Angaben über die quantitative Bestimmung von in Wasser löslichen Bestandtheilen in dem Mozireis- und den gewöhnlichen Reissorten, S. 28 über die abweichenden Reactionen gegen Jod und Brom. Die Mozistärkekörner färben sich durch Jodkalium nicht blau, sondern kupferroth und durch Bromdampf nicht gelb. Untersuchungen auf Maltose und das Reductionsvermögen des durch Behandlung bei 30° gewonnenen Dextrins bilden den Schluss.

Jena. *Bertram.*

Die Geschäftspraxis des Apothekers und seine Nebengeschäfte. Aus der Praxis für die Praxis von A. Vomácka, Magr. Pharm., Redacteur der Rundschau, Prag, im Selbstverlag. Preis gebunden 3,50.

Unter obigem Titel übergiebt Verfasser, dem schon so manche praktische Neuerungen im Geschäftsbetrieb der Apotheken zu danken, dem pharmaceutischen Publicum sein neuestes Werk. Nachdem er in einer, mehrere Seiten fassenden Einleitung sein Unternehmen begründet, beschreibt er zunächst in einzelnen, gesonderten Capiteln die Geschäftspraxis des Apothekers. In den ersten sind eine Reihe von Rathschlägen und Winken niedergelegt, wie sich beim Ankauf eines Geschäftes zu verhalten, welche Fragen zu stellen, resp. zu beantworten, welche Berechnungen man vorzunehmen etc. Das nächste handelt von den Vorbereitungen vor und bei der Uebernahme und der Arbeiten unmittelbar nach derselben. In einem weiteren Kapitel wird eine richtige Buchführung empfohlen, deren Nothwendigkeit begründet und zu deren Einführung und Einrichtung Anweisung gegeben. Ferner wird das Verhältniss zum Geschäfts-Personal, zum Arzt, zum Publikum und zur Concurrenz besprochen, auch auf die sociale Stellung des Apothekers Bezug genommen und schliesslich macht uns Verfasser auch mit seinen Ansichten betreffs Receptur und Handverkauf bekannt.

Besonderen Werth legt derselbe auf ein fleissiges Annonciren und giebt hierzu Anweisungen.

Dass ein grosser Theil von dem, was im vorliegenden Buche niedergelegt, nicht neu und für jeden verständigen, denkenden Apotheker selbstverständlich, dass weiter auch so manche Ansichten und Vorschläge des Verfassers nicht überall Zustimmung und Beifall finden werden, scheint mir nicht zweifelhaft. Auf der andern Seite muss aber auch zugegeben werden, dass manche neue, wohl zu beachtenden Gesichtspunkte hervorgehoben werden, wie es denn auch nicht schadet, wenn alle bekannten Wahrheiten wieder vorgeführt und Alle, die es angeht, darauf hingewiesen werden.

Jena. *Bertram.*

Untersuchungen über Cacao und dessen Präparate. Preisgekrönte Schrift von Dr. Paul Zipperer. Mit einer chromolithographischen Tafel und 4 Figuren. Hamburg und Leipzig. Verlag von Leopold Voss 1887.

Vorliegende Schrift ist als Beantwortung einer von dem „Verein analytischer Chemiker" in Gemeinschaft mit dem „Verband deutscher Chocolade-Interessenten" gestellten Preisfrage erschienen. Sie giebt eine ausführliche Zusammenstellung des bisher über den Cacao und seine Präparate (also auch Cacaofett, Theobromin, Cacaoroth) erschienenen analytischen Materials, welches vom Verfasser nach den verschiedensten Richtungen durch eigene Untersuchungen vervollständigt wird. Besonderes Gewicht wird auf die Bestimmung des Stärkemehls der rohen und gebrannten Bohnen gelegt. — Am Schluss giebt Verf. nach Trojanowsky Reactionen zur Bestimmung von Standardmustern und einige Bemerkungen über mikroskopische Beobachtungen, denen auch eine Tafel beigefügt wird. Verf. glaubt hier ein Kennzeichen zur Unterscheidung der verschiedenen Handelssorten in den Pigmentzellen aufgefunden zu haben, in sofern als deren Inhalt bald heller, bald dunkler, bald violett und bald braun ist. Wir glauben, dass diese Unterschiede nicht weiter zu benutzen sind, als dass in gerotteten Sorten das Pigment braunroth und in ungerotteten violett ist, wie Flückiger bereits anführt, wenn das Verhältniss nicht noch viel unsicherer ist, da Verf. für Trinidad-Cacao, eine ungerottete Sorte, braunrothes Pigment anführt, während mir die Untersuchung einer solchen, aus sehr zuverlässiger Quelle stammenden Cacaos violettes Pigment ergab. *Hartwich.*

Die Structurformeln. Geschichte, Wesen und Beurtheilung des Werthes derselben. Bearbeitet von R. Bonn. Frankfurt a. O. Druck und Verlag der Kgl. Hofbuchdruckerei Trowitsch und Sohn. 1887.

Wie Verf. im Vorwort zu dieser 56 Seiten starken Broschüre sagt, glaubt er, den Wünschen Vieler zu entsprechen, wenn er es unternimmt, „die Geschichte und das Wesen der Structurformeln zusammenzustellen und gleichzeitig die Frage nach dem Werthe derselben zu erörtern". Ob wirklich noch „viele" einer derartigen Belehrung bedürfen, jetzt, wo die Structurformeln fast die Alleinherrschaft errungen haben, wo jedes halbwegs berechtigten Ansprüchen genügende Lehrbuch der Chemie des Kohlenstoffs klare und exakte Auseinandersetzungen darüber bringt und wo jeder Studirende Gelegenheit in Hülle und Fülle hat, den interessantesten Vorlesungen aus der theoretischen Chemie beizuwohnen, diese Frage mag hier unerörtert bleiben. Glaubte aber der Verfasser, die Bedürfnissfrage bejahen zu müssen, dann hätte man mit Fug und Recht eine etwas sorgfältigere Arbeit erwarten dürfen, als die vorliegende, welche mit einer unglaublichen Non-Chalance — der Höflichkeit sei das Fremdwort erlaubt — von der Hand geschlagen worden ist. Von den unzähligen Beweismitteln, die für die Richtigkeit dieses Urtheils aus dem Inhalte der Broschüre herbeigebracht werden könnten, nur einige als Beispiele.

Gleich auf Seite 3 stellt der Verf. als Thatsache hin, dass die Salze der Oxalsäure beim Erhitzen in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfallen. Zwei Seiten später leistet er sich folgenden klassischen Satz: „Durch die Annahme, dass in Atomcomplexen Atomgruppen auftreten, die in anderen Verbindungen wiederkehren, die also untereinander gewissermaassen durch eine festere Verkettung der Atome verbunden sind" etc. Mit demselben Gleichmuthe wird der Schöpfer des Benzol-Sechsecks zuweilen Kekulé, zuweilen Kekülé genannt, wie auch Julius Thomsen, den doch besonders ein Structurtheoretiker kennen müsste, in einen Salius Thomson verwandelt wird, wobei die Annahme eines Druckfehlers ausgeschlossen erscheint, da der Name wiederholt wird.

Die Geschichte der Chemie wird durch die Entdeckung bereichert, dass Wöhler 1828 die Harnsäure synthetisch darstellte, welcher Entdeckung gebührendermaassen mehrfach Erwähnung geschieht. Auch die Nomenclatur sollte nicht leer ausgehen: das bezaubernde Wort Bruttoformel (statt empirische Formel) wurde geschaffen. Zweifelsohne wird Nettoformel demnächst folgen, und ein anderer strebsamer Chemiker greift nach der

Contoformel, was unter Umständen eine ganz zweckmässige Bezeichnung bei chemischen Körpern sein könnte, deren empirische Formel noch nicht zweifellos festgestellt ist.

Noch auf einer anderen Stelle ist der Verfasser bemüht, eine originale Bezeichnung zu erfinden: bei isomeren Verbindungen nennt er den Besitz der gleichen procentischen Zusammensetzung und des gleichen Molekulargewichts Uebereinstimmung in der gröberen Zusammensetzung.

Bei der Erwähnung der Polemik für und wider die Structurformeln meint der Verfasser „ergötzlich wären die in derber Sprache im Journ. pract. Chem. niedergelegten Ergüsse der Antistructurtheoretiker. Nun sagt zwar ein altes Sprüchwort: De gustibus non est disputandum, aber wer jene „Blütenlese“ kennt, wird den Verfasser um seine Geschmacksnerven vermuthlich kaum beneiden.

Doch genug, vorerwähnte Nachlässigkeiten, denen sich eine wenig geläufige Schreibweise durchweg zugesellt, werden hinreichend beweisen, dass bei der Abfassung der Broschüre, welche den Werth der Structurformeln dahin zusammenfasst, „dass sie in erster Linie einen Einblick in die chemische Natur des Körpers gestatten, dass weiter die Isomerien durch dieselben eine befriedigende Erklärung erlangen und dass sie ferner ein Classificationsprincip an die Hand geben“, nicht mit der unbedingt zu verlangenden Sorgfalt gearbeitet worden ist.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Abriss der chemischen Technologie mit besonderer Rücksicht auf Statistik und Preisverhältnisse. Von Dr. Ch. Heinzerling, Docent am Polytechnicum in Zürich. Cassel und Berlin 1887. Verlag von Theodor Fischer.

Die vorliegende zweite Lieferung von Heinzerling's Technologie behandelt die Gerberei, Kautschukindustrie, Celluloidfabrikation und Papierfabrikation und wendet sich sodann zur Theerfarbenindustrie. Bezüglich der Einrichtung u. s. w. des Werkes sei auf die Besprechung der ersten Lieferung verwiesen.

Geseke. Dr. *Jehn.*

Proceedings of the American Pharmaceutical Association at the thirty-fourth annual meeting, held at Providence, R. J., September 1886. Philadelphia, published by the American Pharmaceutical Association 1886.

Der mit dem Bilde E. S. Wayne's geschmückte, 753 Grossoctavseiten starke Band enthält ausser einem Protocoll über den Verlauf der 34. Jahresversammlung der „Amerikanischen Pharmaceutischen Gesellschaft“ einen Handelsbericht über das verflossene Geschäftsjahr, sowie einen musterhaft redigirten Jahresbericht über die Fortschritte der Pharmacie (pag. 286—664). Pag. 10—33 handeln von den legislatorischen Errungenschaften des letzten Jahres, während pag. 194—284 der „Vorläufige Entwurf einer Vorschriften-Sammlung nicht officineller Praeparate“ einen Platz findet. Allgemeineres Interesse beanspruchen die zahlreichen pag. 34—128 wiedergegebenen wissenschaftlichen Vorträge und Abhandlungen. Wir werden auf dieselben im Monatsbericht noch zurückkommen. Den Schluss des Buches bildet eine Mitgliederliste. Wie bei allen derartigen Publicationen der transatlantischen Pharmacie, so verdient auch hier das geschmackvolle, übersichtliche nnd durchaus solide Arrangement des Ganzen lobend hervorgehoben zu werden.

Ferdinandshof. *G. Greuel.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.



Ichthyol,

mit Erfolg angewandt bei:

Rheumatismen aller Art, bei **Hals- u. Nasen-Leiden,** bei vielen **Krankheiten** der **Haut,** der **Blase,** des **Magens** und **Darmkanals** sowie des **Nerven-Systems,**

wird empfohlen von den Herren:

Professor Dr. **Baumann** in Freiburg, Wirkl. Staatsrath Dr. **Edelberg** in St. Petersburg, Professor Dr. **Edlefsen** in Kiel, Oberarzt Dr. **Engel-Reimers** in Hamburg, Professor Dr. **Eulenburg** in Berlin, Privat-Docent Dr. **v. Hebra** in Wien, Professor Dr. **L. Hirt** in Breslau, Dr. **Ackermann** in Weimar, Dr. **Lorenz** in Militsch, Dr. **L. G. Kraus** in Wien, Professor Dr. **E. Schweninger** in Berlin, Stadtarzt Dr. **J. Mudra** in Zebrac, Dr. **P. G. Unna,** dir. Arzt der Privat-Heilanstalt für Hautkranke in Hamburg, Professor Dr. **Zuelzer** in Berlin, Geheimrath Professor Dr. **v. Nussbaum** in München u. a. m.

Zur Anwendung kommt Ichthyol in folgenden Formen:

Ichthyol-Ammonium (vulgo: „Ichthyol“), sowie auch Ichthyol-Natrium, -Kalium, -Lithium, -Zincum; ferner 10 % und 30 % alkohol-ätherische Ichthyol-Lösung, Ichthyol-Pillen, -Kapseln, -Pflaster, -Watte und -Seife **und ist zur Vermeidung von Falsificaten genau auf unsere Schutzmarke zu achten.**

Wissenschaftliche Abhandlungen über Ichthyol und dessen Anwendung versendet gratis und franco die (27)

Ichthyol-Gesellschaft Cordes Hermanni & Co., Hamburg.

Peter Ruhl & Sohn

Cassel.

Cartonnage- und Papierwaarenfabrik.

Lithographie, Buch- und Steindruckerei.

Holzdreherei.

Sämmtliche Utensilien und Apparate für die Pharmacie.

Billiges und vorzügliches Medicinglas und Korke.

Prompte und billigste Bedienung.

Gegründet im Jahre 1818.

Prämiirt: Cassel 1839, Berlin 1844, London 1851, Wien 1873.

Vertreter für Berlin und Umgegend:

Hermann Bretthauer, Berlin S.O. 16,

Melchiorstrasse 8 part., nahe der Köpenickerbrücke.

Vertreter für Mecklenburg-Schwerin und Strelitz:

Löwenstein & Schreiber, Rostock. (5)

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. Juli. 1

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 13. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 13.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

Ausgegeben den 15. Juli.

C. Bücherschau.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaction (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mittheilungen an die Archiv-Verwaltung (Med.-Ass. Pusch in Dessau) einzusenden.

Im Selbstverlage des Vereins. — In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 13. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Beiträge zur Kenntniss pharmaceutisch wichtiger Gewächse.

Von Arthur Meyer, Münster i. W.

IX. Ueber die Bedeutung des eigenthümlichen Baues der Senegawurzel.

Die eigenthümlichen Unregelmässigkeiten des anatomischen Baues der Wurzeln von Polygala Senega L., welche in Europa schon seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts eine wichtige Stelle unter den Drogen einnimmt, haben verschiedene Forscher veranlasst, diese Wurzel näher zu untersuchen und zu beschreiben. Berg (Handbuch der pharmac. Botanik II. Th. 1850—52, S. 75 und Botanische Zeit. 1857, S. 59), Walpers (Bot. Zeit. 1851, 16. Stück), Wigand (Flora 1856, No. 43, S. 675 und Archiv d. Pharm. 1862, S. 238) und zuletzt Otto Linde in seiner Promotionsschrift (O. Linde, Beiträge zur Anatomie der Senegawurzel, Dissertation aus Rostock, 1886, auch Flora 1886) haben es versucht, den richtigen wissenschaftlichen Ausdruck für die Abweichungen zu finden, welche der Bau der Senegawurzel bei Vergleichung mit dem Baue der meisten dicotyledonen Wurzeln aufweist. Meinem Erachten nach hat jedoch keine der bisherigen Untersuchungen zum Verständniss der Anomalie wesentlich beigetragen. Es gilt dies auch von der Arbeit Linde's, welche, wie mir scheint, in der Absicht unternommen war, die physiologischen oder biologischen Ursachen der Anomalie zu ergründen. Linde sagt am Schluss seiner Arbeit: „Den abnormen Bau der Senegawurzel mit besonderen Lebensbedingungen der Pflanze in Verbindung zu bringen, ist bis jetzt nicht möglich; man wird zunächst nur sagen können, dass durch die Bildung der breiten Markstrahlen und des Kieles das Reservestoffe speichernde Wurzelparenchym verstärkt wird.“

In dem Folgenden möchte ich nun eine Hypothese über die Bedeutung des abnormen anatomischen Baues der Senegawurzel mittheilen, von der es mir nicht unwahrscheinlich erscheint, dass sie das Richtige trifft oder ihm nahe kommt. Eine solche deutelnde physiologische Erklärung anatomischer Thatsachen, wie ich sie zu erbringen gedenke, hat allerdings an und für sich keinen grossen Werth, sie kann aber die Richtschnur für physiologische Versuche abgeben, welche allein zur Feststellung einer zwingenden Erklärung führen können. Ich veröffentliche diese Notizen, welche schon seit dem Jahre 1882 da liegen und mir jetzt bei Präparation der Vorlesung über Pharmacognosie wieder in die Hände fallen, in der That nur deshalb, weil ich den Wunsch habe, die amerikanischen Herren Collegen zu veranlassen, die Pflanze in ihrer Heimath an ihrem natürlichen Standorte zu beobachten und selbst einige physiologische Versuche zu machen oder mir keimfähigen Samen zu senden, damit ich die Pflanze hier einige Jahre beobachten kann. Verschiedene Herren hatten mir Samen der Pflanze versprochen, doch habe ich bisher vergeblich darauf gewartet.

Polygala Senega L. ist eine an trocknen Stellen der Wälder wachsende Pflanze. Der unterirdische Theil der perennirenden (die Droge ist, nach den Jahresringen zu schliessen, häufig über 6 Jahre alt) Pflanze besteht aus einer nicht gerade reich verzweigten, bis 25 cm langen Hauptwurzel, deren Zweige hauptsächlich nur an der Spitze ein büschelförmiges Zweigsystem zarter Wurzeln tragen. An die Hauptwurzel schliesst sich das, wie es scheint, kurze hypocotyle Glied an, welches übergeht in die äusserst kurz bleibende Hauptachse, welche in Verbindung mit zahlreichen Basalstücken über die Erde tretender Seitenzweige, den Basalstücken abgestorbener oberirdischer Achsen und jungen, noch mit Schuppenblättern besetzten Achsen den sogenannten „Wurzelkopf“ bildet. Die Droge zeigt dieses Verhältniss nach dem Aufweichen in Wasser sehr schön. Der Wurzelkopf ist oft bis 8 cm breit und sitzt bei alten Pflanzen, wie der Kopf einem Nagel, der höchstens 1 cm dicken Wurzel auf.

Die Wurzeln sind im primären Zustande ganz normal gebaut, besitzen ein diarches radiales Gefässbündel, welches von einer einfachen Endodermis umschlossen ist, eine dünne primäre Rinde und eine einfache Epidermis. In vielen Fällen ist auch der secundäre Bau der Wurzeln ein ganz normaler, häufig sind kürzere, meist

gerade Stellen in den Wurzeln normal, nicht selten sind ganze 10 — 20 cm lange, dann stets ungebogene, wie es scheint oft sehr üppig gewachsene Wurzeln völlig normal gebaut.

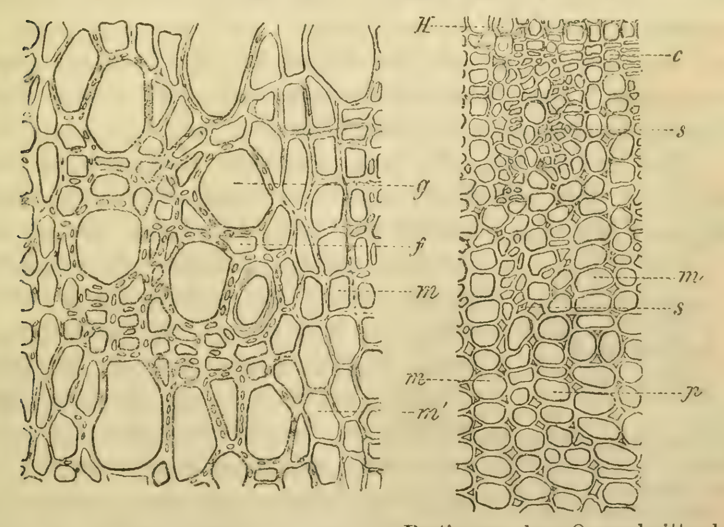
Derartige Wurzeln, von denen ein Querschnitt in Fig. 1 skizzirt ist, lassen zu äusserst eine etwa 4 Zelllagen dicke hellgelbe Korkschicht, *K*, erkennen. Unter der Korkschicht liegt eine Parenchymmasse, *R*, deren Elemente in tangentialer Richtung stark gedehnt sind, auf dem Radialschnitt der Wurzel jedoch isodiametrischen Querschnitt zeigen und deutliche Intercellularräume zwischen sich erkennen lassen.

Fig. 1.

Normal gebaute Wurzel im Querschnitte, vergrössert.
R Aeussere Rinde.
B Innere Rinde.
K Kork.
H Holz.
J Jahresring.
C Cambium.

Darauf folgt die jüngere Bastregion der Rinde mit vorwiegend längsgestreckten Elementen. Die Markstrahlen, welche die Rinde durchsetzen, Fig. 2 *m*, erscheinen auf dem Querschnitte der Wurzel meist ein- bis dreireihig und im Tangentialschnitte der Wurzel sehr verschieden, meist aber etwa

Fig. 3, 400fach vergrössert. Fig. 2, 330fach vergrössert.



Partie aus dem Querschnitte des Holzes. *g* Gefäss, *f* Faserzelle, *m' m* Markstrahlparenchym.

Partie aus dem Querschnitte der inneren Rinde. *s* Siebröhre, *m* Markstrahl, *p* Parenchym, *c* Cambium, *H* Holz.

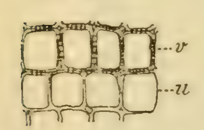
10 Elemente hoch. Das Markstrahlenparenchym ist dem übrigen Parenchym der inneren Rinde so ähnlich, dass man die Markstrahlen im Tangentialschnitte kaum aufzufinden vermag. Markstrahlenparenchym *m* und Rindenparenchym *p* (Fig. 2) sind in der Richtung der Längsachse der Wurzel gestreckt. Die Markstrahlenelemente der Rinde sind allerdings meist etwas kürzer und dünnwandiger. Die Wände beider Zellformen sind collenchymatisch und mit schräg stehenden, feinen, gestreckten Tüpfeln versehen. Die Siebröhrenstränge *s*, die im Querschnitt stark hervortreten, verschwinden unter diesen gestreckten Elementen im Radialschnitt und Tangentialschnitt fast völlig, da auch die Cambiformzellen den übrigen parenchymatischen Elementen im wesentlichen ähnlich sehen und die Siebröhren sehr eng sind.

Im Radialschnitt der Rinde sieht man sehr leicht, dass alle diese gestreckten Elemente der Rinde (mit Ausnahme der Siebröhren) um so mehr durch horizontale Querwände getheilt werden, je mehr sie nach aussen zu liegen, also je älter sie sind. Schliesslich resultirt eben aus ihnen das im Radialschnitt der Wurzel isodiametrisch erscheinende Parenchym der äusseren Rinde. Als Inhalt führen alle parenchymatischen Elemente der Rinde fettes Oel, welches in grossen Tropfen austritt, wenn man die Schnitte in Chloralhydratlösung legt.

Das Holz, Fig. 1 *II*, der Wurzel ist wie die Rinde dadurch ausgezeichnet, dass alle Zellen derselben mehr oder weniger in der Richtung der Längsachse gestreckt sind.

Die Markstrahlen, Fig. 3 *m*, verhalten sich bezüglich ihrer Breite und Höhe wie die der Rinde und es geht hier leicht aus der Ansicht des Tangentialschnitts hervor, dass die Höhe der Markstrahlen recht verschieden ist; so deutlich die Markstrahlen des Holzes häufig auf dem Querschnitte erscheinen, so wenig deutlich treten auch sie im Längsschnitte hervor, weil die Markstrahlzellen ebenfalls in der Richtung der Längsachse meist mehr oder weniger gestreckt sind und mit ihren Enden mehr oder weniger prosenchymatisch in einander greifen. Nur selten sind die Markstrahlzellen fast typisch gebaut, wie Fig. 3a zeigt, fast cubisch. Die Markstrahlenzellen sind,

Fig. 3a. 140fach vergrössert.



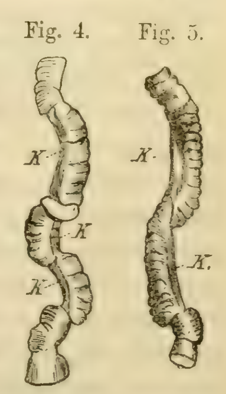
Markstrahlparenchym d. Holzes, aus einem breiten Markstrahle, im radialen Längsschnitte. *v* verholzte, *u* unverholzte Markstrahlzellen.

wie alle Elemente des Holzes, auch die Tracheen, mit spaltenförmigen, von rundem Hofe umgebenen Tüpfeln versehen.

Die Markstrahlen der normal gebauten Wurzeln erhalten ein sehr wechselndes Ansehen dadurch, dass erstens die Weite der Markstrahlzellen in den verschiedenen Markstrahlen sehr ungleich ist, dass Markstrahlen mit weiten und engen Elementen vorkommen, und dass zweitens die Wände der Markstrahlzellen stärker oder schwächer verdickt und mehr oder weniger, oft stark, oft gar nicht verholzt sind.

Gewöhnlich findet man, dass die zwei primären Markstrahlen aus weiteren, wenig verdickten und häufig auch unverholzten Elementen bestehen, doch treten auch daneben ähnliche, jüngere Markstrahlen hie und da auf. Manchmal, allerdings selten, sind die Markstrahlen der normal gebauten Wurzeln alle gleichartig und wenig hervortretend. Die Holzstrahlen enthalten die nur in ihrer inneren Lamelle stärker verholzten kurzgliederigen Gefässe *g* mit kreisförmig durchbrochenen Zwischenwänden und gestreckte prosemchymatische Zellen *f*. Mehr oder weniger deutlich treten Jahresringe, *J* Fig. 1, hervor, welche hauptsächlich durch eine Tangentialreihe dichterstehender Tracheen markirt werden.

Von den aufgezählten Eigenschaften der Wurzel von normalem Baue interessirt uns hier hauptsächlich die Eigenthümlichkeit derselben, in den Holzmarkstrahlen ohne erkennbaren Grund statt der normaler Weise verholzten Markstrahlzellen unverholzte Elemente zu produciren, und ferner die Eigenschaft, gerade die primären Markstrahlen durch Erweiterung der Markstrahlenzellen relativ breit auszubilden.



Mit Kiel versehene gekrümmte, trockne Wurzelstücke. *K* Kiel.

Von dem Aussehen der normal gebauten Wurzeln (wir lassen absichtlich das hypocotyle Glied, die dicht unter dem Wurzelkopfe befindliche Partie der Wurzel, von etwa 1 cm Länge, ausser Betracht), welche im trocknen und frischen oder aufgeweichten Zustande drehrund und gerade erscheinen, weicht das Aussehen der anormal gebauten Wurzelstücke im trockenen Zustande auffallend ab. Die anatomisch normal gebauten Wurzeln sind stets gekrümmt und im trockenen Zustande

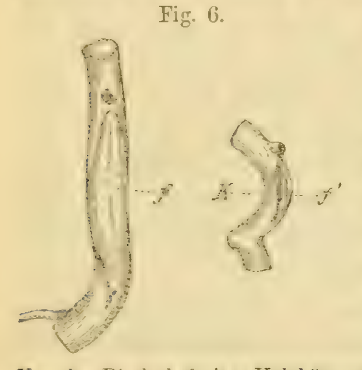
nicht cylindrisch, sondern mit dem oft beschriebenen Kiele *K*, Fig. 4 und 5, versehen.

Dieser Kiel liegt stets auf der concaven Seite der gekrümmten Stücke. Hie und da, bei dicken, stark gekrümmten Wurzeln, ist die convexe Seite der Krümmung wulstig und mit Querrunzeln versehen, wie es in Fig. 4 und 5 dargestellt ist, bei dünneren Stücken ist sie meist glatt.

Weicht man die trockenen Wurzeln in Wasser auf, so verschwindet der Kiel, die Wurzel wird fast regelmässig cyindrisch, die Krümmung bleibt jedoch erhalten.

Schält man von den gebogenen, anormal gebauten Wurzelstücken jetzt die parenchymatischen Elemente ab, so findet man, dass nicht etwa wie bei der normal gebauten Wurzel ein cylindrischer, im Querschnitt kreisförmiger Holzkörper zum Vorschein kommt, sondern dass vielmehr in der convexen Seite des gekrümmten Stückes eine Spalte (selten auch ein paar Spalten) sich zeigen.

Fig. 6.



Von der Rinde befreiter Holzkörper der Wurzel.
f dem Kiel gegenüber abgeflachte oder vertiefte Stelle des Holzkörpers. *K* Kielseite.

Diese Spalten sind meist fast so lang als der gekrümmte Theil der Wurzel, können schmäler oder breiter sein, gehen aber meist fast bis zum Centrum der Wurzel und erscheinen so theils als scharfe Längsspalten (ähnlich wie Fig. 6 *f'*) theils als breite Ausschnitte (Fig. 6 *f*) in dem Holzkörper der Wurzel. Schneidet man anormal gebaute Wurzeln quer durch, so findet man auf dem Querschnitte den Holzkörper danach selbstverständlich ähnlich wie in Fig. 7, 8 oder 9 gestaltet. Bei trocknen Wurzelstücken liegt an der concaven Seite des Holzkörpers der Kiel (Fig. 4 und 5 *K*; Fig. 7, 8 bei *B*). Ist die Wurzel aufgeweicht, so hat sich der Kiel verbreitert, der Querschnitt ist fast rund, wie es in Fig. 9 dargestellt ist. Bei näherer Betrachtung des aufgeweichten Querschnittes erkennt man meist, dass das Cambium nicht, wie in der normalen Wurzel, den Holzkörper völlig umgiebt, sondern dass es nur auf der Kielseite dem Holzkörper angrenzt (bei *c*), dass es an der entgegengesetzten Seite durch die parenchymatische Masse *m'* von dem Holzkörper getrennt verläuft

und dort als eine oft undeutliche Linie (c') erkannt werden kann. Dieses annähernd kreisförmige Cambium arbeitet nun nur auf der Kielseite in gleicher Weise wie in der normal gebauten Wurzel,

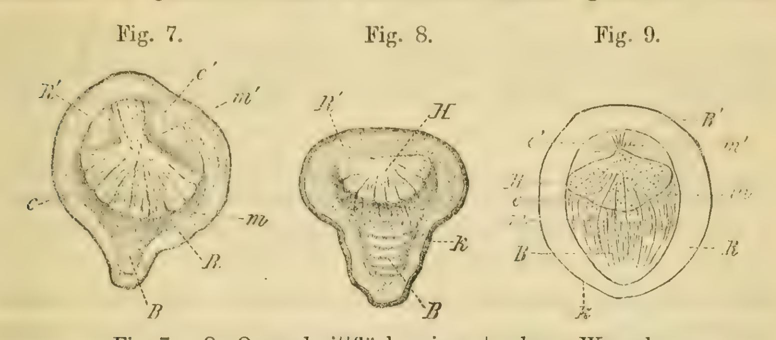


Fig. 7 u. 8. Querschnittfläche einer trocknen Wurzel.
Fig. 9. In Wasser aufgeweichte gekrümmte Wurzel quer durchschnitten (vergrössert). *R* Aeussere Rinde. *R'* Anormale Rinde. *B* Innere Rinde. *H* Holz. *C* und *C'* Cambium. *m* Markstrahlen. *m'* Aeusseres Parenchym, welches an Stelle des Holzes vom Cambium erzeugt wurde.

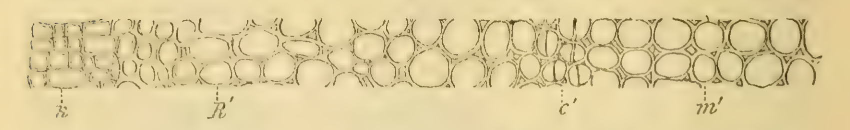
indem es nach aussen Markstrahlen (m) und Baststrahlen bildet, welche die normale Rinde zusammensetzen, nach innen zu normal gebautes Holz (H) erzeugt. Dagegen bildet der Theil des Cambiums c' an der entgegengesetzten Seite der Wurzel nur parenchymatische Elemente, sowohl nach innen als nach aussen zu.

Da das Cambium dieselbe Thätigkeit (der Erzeugung von Parenchym nach aussen und innen zu) auch in der normal gebauten Wurzel überall da entfaltet, wo ein Markstrahl entsteht, so kann man vom morphologischen Standpunkte die ganze Parenchymmasse, welche dem Kiele gegenüber vom Cambium erzeugt wird, welche also die Spalten erfüllt, die wir beim Schälen der anormal gebauten Wurzel im Holzkörper fanden, als Markstrahlenparenchym, die Spalten als abnorm grosse Markstrahlen bezeichnen, wie es schon Linde that, welche allerdings bei den Wurzelstücken eine sehr grosse Höhe erreichen. Es gehört dann sowohl das Parenchym m' als R' (Fig. 9 und 7) dem anormalen Markstrahlgewebe an.

Genauere Untersuchung des die Spalten erfüllenden Gewebes zeigt jedoch auch in diesem relativ normal erscheinenden nicht gerade häufig vorkommenden Falle, dass dasselbe stets mehr oder weniger von dem Parenchym der gewöhnlichen Markstrahlen normaler oder anormaler Wurzeln abweicht. Leicht erkennt man diese Verschiedenheit, wenn man radiale Längsschnitte durch die Mark-

strahlen und das Gewebe der Spalten betrachtet, wie ein solcher in Fig. 10 dargestellt ist. Man sieht dann, dass alle Zellen im

Fig. 10. 140 fach vergrössert.



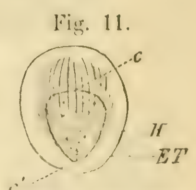
Radialer Längsschnitt durch den Theil einer alten anormal gebauten Wurzel, welcher an der convexen Seite liegt (also Fig. 9 *R' C' m'* entspricht). *K* Periderm. *R'* Parenchym der anormalen Rinde. *c'* Cambium. *m'* Anormales Parenchym der Holzregion.

radialen Längsschnitte fast kreisrund erscheinen und relativ grosse Intercellularräume zwischen sich lassen, während, wie wir sahen, die normalen Markstrahlelemente mehr oder weniger, oft sehr stark, in der Richtung der Achse der Wurzel gestreckt sind und nur kleine Intercellularräume im radialen Längsschnitt zeigen. Oft sind auch die Zellen dieses Gewebes sehr weit, 4—6 mal weiter als die der normalen Markstrahlen. Gewöhnlich, vorzüglich bei jüngeren Wurzeln, ist ein Cambium, welches in relativ normaler Weise arbeitet, nicht zu finden. Entweder ist gar kein Cambium auf der dem Kiel gegenüber liegenden Seite zu sehen, so dass die geringe Zellvermehrung durch Theilung aller dort liegender Parenchymzellen erfolgte, oder es liegt das Cambium dem Holzkörper ringsum an. Es herrschen auch entschiedene Unterschiede zwischen alten und jungen Wurzeln, welche man am besten an der Hauptwurzel verfolgt.

Vergleicht man jüngere und ältere Hauptwurzeln der Pflanze mit einander, deren Alter man aus der Anzahl der Verzweigungen der oberirdischen Achse, hie und da auch aus den Jahresringen des hypercotylen Gliedes erkennen kann, so scheint der gewöhnliche Verlauf der Entwickelung der anatomischen Anomalie folgender zu sein. Wenn die Wurzel das Cambium entwickelt hat und die diarche primäre Gefässplatte von diesem mit einigen Lagen von verholzten Zellen und Tracheen umgeben ist, stellt das Cambium auf der einen Seite der Wurzel in einem Punkte, welcher in die Mediane der Gefässplatte fällt, seine Thätigkeit, also bei *c'* Fig. 11, ein, während es eine schwache Thätigkeit in den Punkten, welche rechts und links von letzterer Stelle liegen, eine kräftige an der entgegengesetzten Seite des diarchen Gefässbündels ausübt. Nach einigen Monaten hat dann der Holzkörper der Wurzel die in Fig. 11 *H*

skizzirte Gestalt angenommen. Ausserhalb c' liegt Rindenparenchym mit einigen obliterirten Siebröhren, ausserhalb c, in der Mediane der primären Gefässplatten das normale Rindengewebe, welches den Kiel bildet.

Fig. 11.



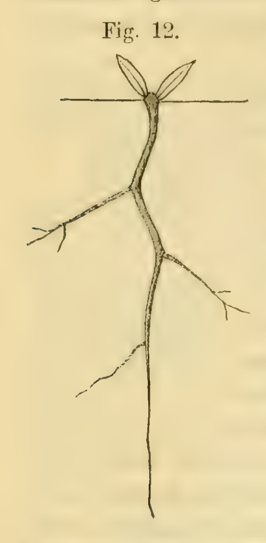
Schema eines Querschnittes durch den oberen Theil einer zweijähr. Hauptwurzel.

Bei weiterem Dickenwachsthum der Wurzel nimmt dann das Cambium der beiden Seiten des keilförmigen Holzkörpers, rechts und links von Punkte c', die Thätigkeit mehr oder weniger auf, indem es nach innen zu Holz bildet, so dass dann der Holzkörper eine Form annehmen kann, wie sie in Fig. 9, 8 oder 7 dargestellt ist. Es entsteht dann aus dem Holzkörper, dessen scharfe Kante jetzt dem Kiel gegenüber liegt, ein abgeflachter oder rinnig ausgehöhlter Holzkörper, dessen flache Seite oder Höhlung dem Kiele gegenüber angeordnet ist. Die entstehende Vertiefung füllt sich dabei entweder durch Theilung der ausserhalb c' liegenden Parenchymzellen oder dadurch, dass das Cambium bei c' nur nach aussen oder (meist in späterem Alter der Wurzel) auch nach innen Parenchymzellen abscheidet, mit Parenchym an, von dessen Eigenschaften wir schon oben sprachen.

Die im Vorhergehenden kurz für die eigentliche Hauptwurzel und die Nebenwurzeln geschilderten Thatsachen lassen sich nun alle von einem physiologischen Gesichtspunkte aus recht gut verstehen und mit einander in Einklang bringen. Es ist nicht zu bezweifeln, dass die gestreckten Zellen der Rinde der Hauptwurzel und auch die Nebenwurzeln der Senegapflanze in gleicher Weise sich in einem gewissen Alter verkürzen, wie diejenigen anderer Pflanzen, und damit auch eine Verkürzung der ganzen Parenchymmassen der Wurzel veranlassen, welche auch den an und für sich passiven Holzkörper der Wurzel zu verkürzen strebt. Der schon in jungen Wurzeln sehr feste Holzkörper kann diesem Drucke nicht durch Bildung sehr kurzer Krümmungen nachkommen und entsteht dadurch eine starke Spannung der Gewebe in der Wurzel. Es entwickeln sich gleichzeitig die ersten zweizeilig alternirenden Nebenwurzeln in der Mediane der primären Gefässplatten. Auch diese verkürzen sich nach einiger Zeit und ziehen die dünne Hauptwurzel nach sich zu, so dass sie sich in ähnlicher Weise krümmt, wie es in der Fig. 12 rein schmematisch dargestellt ist. Diese Krümmung des Holzkörpers wirkt nun sehr wahrscheinlich in Verbindung mit

dem Drucke, welchen das durch den festen Holzkörper an der Concentration gehinderte Parenchym ausübt, zerstörend auf die Siebröhrenapparate und das Cambium der convexen Seite der Wurzel, so dass das letztere seine Thätigkeit einstellt. Es sprechen für derartige Zerstörungen auch ziemlich häufig vorkommende kranke, mit gelben Massen erfüllte Partien im Holzkörper an der im Wachsthum zurückbleibenden Seite.

Fig. 12.



Die weitere Folge dieser Störung der Thätigkeit des Cambiums ist dann eine weitere Krümmung der schon gebogenen Partieen der Wurzel. In dem entstehenden Kiel liegen, wie der Augenschein lehrt, sehr viele gestreckte Parenchymelemente, welche sich successive verkürzen und die Wurzel auf der concaven Seite noch stärker zusammenziehen, während die Parenchymzellen auf der dem Kiel entgegengesetzten Seite, welche später erzeugt werden, sogleich isodiametrisch sind und sich deshalb nicht contrahiren können. Als ein die Biegung begünstigendes Moment kommt dann noch die Abplattung oder Aushöhlung der convexen Seite des Holzkörpers hinzu. Dass das Cambium die letzteren kurzen, parenchymatischen, den Markstrahlen ähnelnden Elemente erzeugt und nicht stets wieder später zur Bildung von Siebröhren etc. schreitet, mag wohl zuerst mit der Lage des betreffenden Cambiumabschnittes zusammenhängen; denn die in der Mediane der Gefässplatte liegende Cambiumpartie ist thatsächlich diejenige, welche im normalen Falle einen primären Markstrahl erzeugt haben würde, und die Wurzel neigt ja so wie so dort zur Erzeugung besonders breiter und grosszelliger Markstrahlen. Ferner aber kann der durch die infolge der fortdauernden Biegung der Wurzel entstehende Zerrung ausgeübte Reiz dahin wirken, dass, wie bei anderen Verletzungen, gleichsam parenchymatisches Wundgewebe gebildet wird, und auch dadurch mag das so erzeugte Parenchym eine von Markstrahlenparenchym etwas abweichende Form erhalten.

Als Ursache für die Entstehung des abnormen Baues ist also das Zusammenwirken einiger Eigenschaften der Wurzel zu erklären, welche nochmals kurz zusammengestellt sein mögen.

1) Besondere Festigkeit des Holzkörpers;

2) leichte Verletzbarkeit des Cambiums und der die Nährstoffe leitenden Siebröhrenstränge;

3) besonders starke Contraction des Rindenparenchyms;

4) Tendenz, die primären Markstrahlen besonders breit, grosszellig und unverholzt auszubilden;

5) zweizeilige Stellung der primären Seitenwurzeln.

Die sehr starken Krümmungen der Hauptwurzeln und der Nebenwurzeln, welche durch die besprochenen Einflüsse zu Stande kommen können, haben nun wahrscheinlich eine besondere biologische Bedeutung für die Senegapflanze. Dieselbe besitzt zahlreiche zarte Knospen, welche sicher in der Erde verborgen sein müssen, wenn dieselben nicht zu Grunde gehen sollen; deshalb muss die Pflanze alljährlich tiefer in die Erde gezogen werden. Dieses Tieferziehen, welches stets die sich contrahirenden Wurzeln besorgen, muss bei der Senegapflanze wegen des breiten Wurzelkopfes besonders schwierig sein, und es ist deshalb leicht erklärlich, dass jede mögliche Einrichtung von der Pflanze erworben werden wird, welche eine energische Contraction der Wurzeln herbeiführt. Als eine derartige Einrichtung scheint nun in der That, wie schon aus obiger Auseinandersetzung einleuchten wird, der anormale Bau der Wurzeln zu betrachten zu sein.

Das oben Mitgetheilte bezieht sich auf alle Theile der Wurzel mit Ausnahme des obersten, dicht unter dem Wurzelkopfe sitzenden Theiles. Dieser ist wohl ursprünglich ein typisch ausgebildetes hypocotyles Glied gewesen. Ist dies der Fall, so ist es jetzt leicht verständlich, dass sich dieser Theil in Bezug auf die Anomalien, welche in Folge der Zerrungen und Biegungen entstehen müssen, etwas anders verhalten muss, als die diarche Wurzel. Dies ist nun in der That der Fall! Sehr häufig ist das hypocotyle Glied auch an ganz alten Wurzeln normal gebaut; ist es aber sehr krumm, so findet man auch dort auf der convexen Seite nach Entblössung des Holzkörpers in letzterem Spalten, aber immer zahlreiche kurze, oft breite, unregelmässige, im einfachsten Falle solche, wie sie hier nach Linde in Fig. 13 copirt sind.

Fig. 13.

Wie gleich im Anfang dieser Notiz bemerkt wurde, ist diese ganze Erklärung noch durchaus des experimentellen Beweises bedürf-

tig. Es wäre z. B. zu versuchen, ob eine langsame künstliche Krümmung der jungen Hauptwurzel zum anormalen Wachsthume führte, und ob das Abschneiden der Seitenwurzeln oder vielleicht besser das Anbauen der Pflanze in ganz lockerem Boden zur Erzielung normal gebauter Hauptwurzeln führen könnte. Ich erwähne vorzüglich das Letztere, da ich, wie gesagt, die amerikanischen Herren Collegen darauf hinweisen möchte, dass sie Beobachtungen darüber anstellten, ob Senegapflanzen, die an ihren natürlichen Standorten in ganz lockerem Boden wachsen, geringere Kielbildung aufweisen als solche, die in festem Boden wurzeln, welcher den Wurzeln Halt bietet und das Einziehen des Wurzelkopfes erschwert. Vielleicht findet sich dabei zugleich die einfache Erklärung für die geringen morphologischen Unterschiede zwischen der „westlichen“ und „südlichen“ Droge.

Auch diese Anomalieen ordnen sich dem für die Wurzeln entwickelten Prinzip vollkommen unter, wie man leicht einsehen wird, wenn man den primären Bau des normalen hypocotylen Gliedes in Betracht zieht.

Grundzüge zur Beurtheilung der Ableitung, Reinigung und Verwerthung der Abfallstoffe.

Von E. Reichardt in Jena.

Diese Fragen beschäftigen augenblicklich nicht nur die Behörden, sondern auch die Volksvertreter bald da, bald dort in grossem Maassstabe, und mit vollem Rechte, da es gilt, der immer mehr überhandnehmenden Verunreinigung des Bodens und des öffentlichen Wassers entgegenzutreten, damit dieses letztere nutzbares Gemeingut bleibe und zum Leben und Gedeihen der wichtigen Quelle für Nahrung, der Fische, noch weiter diene, beziehendlich wieder so rein hergestellt werde. Die Beurtheilung der Sachlage wird jedoch leicht einseitig gehandhabt und natürlich im höchsten Grade von den betheiligten Kreisen, welche mit möglichster Schnelligkeit die Abfallstoffe von sich auf Andere ableiten möchten.

Die Frage ist jetzt weit vielseitiger gestaltet, weil die so unendlich gesteigerte Gewerbthätigkeit eine Masse von Abfall der allerverschiedensten Art mit sich bringt, dessen Beurtheilung diesen Gegenständen entsprechend sich anders gestalten muss.

Nächst diesen der Neuzeit angehörenden Abfällen besitzen die menschlichen oder thierischen Abfallstoffe dieselbe Bedeutung, wie früher, nur noch gesteigert durch die ebenso hervorzuhebende Vergrösserung der Städte oder sonstigen Ortschaften.

Die dritte Art der Abfälle sind die sog. Hauswässer von dem Reinigen der Wohnräume und der Küchenwässer, welche namentlich bei der Wäsche Aufmerksamkeit bedürfen.

Es ist fraglos, dass die längere Aufbewahrung der Fäulniss zugänglicher Stoffe und die früher so fehlerhafte Ableitung die Ursache der Bodenverunreinigung sind, wie sie jetzt überall in bewohntem Lande nachgewiesen wird und ebenso unbestreitbar, dass mit diesen Fäulnissvorgängen die Verbreitung und Entstehung ansteckender Krankheiten Hand in Hand geht.

Die Beseitigung dieser Missstände kann nur dadurch bewirkt werden, dass man von jetzt an dem bewohnten Boden derartige Zuflüsse fern hält, d. h. längere Aufbewahrung in demselben vermeidet und für möglichst schnelle Beseitigung sorgt.

Die dem Boden früher zugeführten faulenden Verunreinigungen gehen allmählich in unschädliche Formen über und wird für gute, tiefer gelegene Canalisation gesorgt, eine ebenso dringende und unvermeidliche Forderung, so werden die hier besonders zu berücksichtigenden oberen Theile entsprechend entwässert und gereinigt werden, so dass dann nur neue Verunreinigungen fern zu halten sind. Diese letztere Forderung schliesst die Beseitigung der sog. Senk- und Sickergruben in sich. Sickergruben sind darauf berechnet, dem Untergrund die flüssigen Abfallstoffe zu übermitteln, die stets sich anhäufenden festen Stoffe werden dann gelegentlich entleert, oder auch nicht, wo sie dann sehr bald in Fäulniss gerathen, und so sind Sickergruben als gesundheitsgefährlich in jeder Beziehung zu verbieten; wenn nicht sofort, wird später die Verunreinigung des Untergrundes alle die Bedingungen und Stoffe enthalten, welche der Verderbniss geneigt Anlass bieten, Krankheiten zu fördern.

Aber auch die Senkgruben entsprechen mit wenigen Ausnahmen den Anforderungen nicht, welche zur Reinhaltung des Untergrundes zu stellen sind.

Die umfassenden Versuche, vieler Orts angestellt, ergaben, dass selbst bestcementirte Gruben sehr bald undicht werden, was bei

dem Salzgehalte der fauligen Massen auch wohl erklärlich ist. Die Verunreinigungen des Untergrundes pflanzen sich aber bald auf die Gebäude selbst fort, das Mauerwerk dient ganz allgemein zur Aufnahme derartiger wasseranziehenden Salze und so werden von unten hinauf sogar Fäulnissstoffe in die Gebäude geführt, welche feuchte Wände und Wohnung schaffen, in jeder Hinsicht als gesundheitsnachtheilig zu bezeichnen.

Schliesst demnach schon diese Betrachtung manche altersgewöhnte Einrichtung aus, so ist ein zweiter Gesichtspunkt doch noch bedeutungsvoller und bestimmend für die Grundlagen der Reinigung und Verwerthung der Abfallstoffe.

Die menschlichen und thierischen Abfallstoffe sind werthvollste Düngestoffe, welche unter allen Verhältnissen der Landwirthschaft und dem Gartenbau, d. h. der Pflanzencultur, erhalten bleiben müssen. Ihre Ueberführung in öffentliches Wasser ist nur als Verunreinigung desselben zu bezeichnen, und ebenso als Vergeudung zu beanstanden.

Nach Fleitmann und C. G. Lehmann[1] enthalten die Abfallstoffe eines erwachsenen Mannes im Durchschnitt und für das Jahr:

	Harn		feste Excremente	
Chlornatrium	6,514	Pfund	0,016	Pfund
Chlorcalcium	0,548	-	—	-
Kali	1,812	-	0,399	-
Natron	—	-	0,014	-
Kalk	0,165	-	0,407	-
Talkerde	0,177	-	0,203	-
Eisenoxyd	0,004	-	0,039	-
Phosphorsäure	1,285	-	0,589	-
Schwefelsäure	0,282	-	0,021	-
Kieselsäure	0,050	-	0,028	-
	10,837	Pfund	1,716	Pfund

Nach Barral beträgt ferner der Stickstoff in denselben Abfallstoffen und der gleichen Zeit

7,957 Pfund 2,044 Pfund.

v. Liebig berechnet den Werth dieser Abfallstoffe für den Kopf der Bevölkerung und das Jahr zu 9 Mark und äussert sich

1) Agriculturchemie von E. Reichardt S. 373.

mehrfach über diese Verwerthung. So spricht derselbe in der Einleitung in die Naturgesetze des Feldbaues über die Zukunft der Landwirthschaft (S. 155) in treffender und ansprechender Weise:

„Wenn es nicht gelingen sollte, dem Landwirth eine bessere Einsicht in seinen Betrieb beizubringen und ihm die nöthigen Mittel zur Steigerung seiner Production zu schaffen, so werden von einem gewissen Zeitpunkte an Kriege, Auswanderung, Hungersnoth und epidemische Krankheiten naturgesetzlich einen Gleichgewichtszustand zu Wege bringen, der die Wohlfahrt Aller tief erschüttern und zuletzt den Ruin des Feldbaues nach sich ziehen muss. Alle Bemühungen patriotischer Männer, den Staaten Einheit zu geben und ihre Kraft zum Widerstande gegen äussere Feinde zu stärken — alle Verbesserungen im Staatswesen und was sonst geschehen mag von Regierungen und Parlamenten, um das Glück und die Wohlfahrt der gegenwärtigen und künftigen Generationen zu erhöhen — werden, wenn die Grundlage des Bestehenden, welches der Feldbau ist, nicht auf das dauerhafteste gesichert wird, ebenso wie die selbstsüchtigen Schöpfungen gewissenloser Machthaber, den unwiderstehlichen Mächten zerfallen, welche dem stetig fallenden Wassertropfen das Vermögen verleihen, den härtesten Felsen endlich in Staub zu verwandeln.“ [1]

„An vielen Orten reicht die strenge Durchführung bestehender polizeilicher Verordnungen hin, welche die Herstellung wasserdichter Latrinen vorschreiben, sowie das Verbot, den Inhalt der Abtritte in die Flüsse zu werfen.“

„In anderen grösseren Städten, namentlich solchen, die an Flüssen liegen, bestehen seit Jahrhunderten unterirdische Abzugscanäle und Kloaken, welche darauf berechnet sind, die Excremente der Menschen, die als Düngstoffe den meisten Werth haben, als Schädlichkeiten von der Stadt ab- und den Flüssen zuzuführen.“

„Die Magistrate dieser Städte haben den Bewohnern derselben schwere Opfer auferlegt zur Herstellung von solchen Einrichtungen, welche die Aufsammlung dieser Düngstoffe so gut wie unmöglich machen, und das Nächste, was geschehen muss, ist, die begangenen

---

1) „Da nicht überall die nämlichen Verhältnisse bestehen, so ist es schwer, Vorschläge zu machen, die für alle Orte passen, und die in den Städten sich anhäufenden Düngestoffe für den Feldbau wieder zu gewinnen.“

Fehler wieder gut zu machen. Der Staat muss Sorge dafür tragen, der thörichten Vergeudung dieser Stoffe überall, wo dies geschieht, ein Ziel zu setzen und Vorkehrungen veranlassen, die ihre Wiedergewinnung ermöglichen. Die Einsicht und Ueberzeugung der Nothwendigkeit des Ersatzes und der gute Wille, es zu thun, werden erst dann die besten Früchte tragen, wenn dem Landwirth die Möglichkeit dargeboten wird, sich die ihm nöthigen Düngstoffe zu einem Preise zu verschaffen, der ihre Anwendung erlaubt. Die Sammlung derselben und ihre Ueberführung in eine versendbare Form wird alsdann Sache der Privatindustrie werden, um die sich der Staat nicht weiter zu bekümmern hat."

„Voraussichtlich werden Einrichtungen dieser Art an vielen Orten grosse Summen kosten, deren Höhe abschreckend genug erscheinen wird, um sie der Zukunft anheim zu stellen, allein einmal muss dies doch geschehen und die Verlängerung des gegenwärtigen Zustandes führt zu einem unwiederherstellbaren, stets wachsenden Verlust an Nationalvermögen, und in eben dem Verhältniss, als sich dieses vermindert, vermehren sich die Schwierigkeiten, dem Feldbau in einer zukünftigen Zeit zu Hülfe zu kommen. Die Opfer, welche die Bevölkerungen für diese Zwecke zu bringen haben, sind verhältnissmässig auf eine Reihe von Jahren vertheilt sicherlich sehr viel kleiner als die, welche Holland sich auflegt, um seine Dämme zu unterhalten, welche das Land vor dem Untergang durch die Meeresfluthen schützen. Der Unterschied dieser und der Gefahren, welche die Bevölkerung und den Feldbau bedrohen, ist nur die Nähe derselben; sowie dem körperlichen erscheint auch dem geistigen Auge, was in weiter Ferne liegt, kleiner als in Wirklichkeit zu sein, aber man muss in Betracht ziehen, dass eine Gefahr darum nicht aufhört zu bestehen, weil sie entfernt ist und dass, wenn sie täglich näher kommt und überdies in dem Maasse wächst, als ihre Entfernung sich mindert, hierin Grund genug liegt, die Vorkehrungen, die sie abzuwenden vermögen, so zeitig wie möglich zu treffen. Ein kleiner Theil der enormen Summen, welche die Bevölkerung seit einem halben Jahrhundert für den Handel, für die Vermehrung und Verbesserungen der Verkehrswege und Verkehrsmittel in Eisenbahnen, Canälen, Brücken und Landstrassen aufgewendet hat, würde, zweckmässig verwendet, in wenigen Jahren ausreichen, um die nicht von der Natur gegebenen, sondern durch die Thorheit und Unwissenheit der Menschen geschaffenen Hinder-

nisse zu besiegen, die sich der Privatindustrie in der Wiedergewinnung dieser Stoffe entgegensetzen."

So sprach sich schon Anfangs der 60er Jahre v. Liebig aus und was ist darauf geschehen? Bis auf wenige Ausnahmen ist die Lage dieselbe; dieselben Vorwürfe finden wir noch bei den meisten Städten gerechtfertigt und werden sogar oft geflissentlich erst hervorgerufen oder verschlimmert.

v. Liebig kommt aber nochmals auf denselben Gegenstand zurück. In dem Artikel „Poudrette, Menschenexcremente" spricht derselbe in den Naturgesetzen des Feldbaues 1862 S. 283 u. f. sich darüber aus:

„Der hohe Werth der menschlichen Excremente ergiebt sich leicht durch folgende Betrachtung.

In der Festung Rastadt und den badischen Kasernen ist die Einrichtung getroffen, dass die Abtrittssitze unmittelbar durch weite Trichter in Fässer ausmünden, welche auf beweglichen Wagen stehen, so das alle Excremente, Harn und Faeces zusammengenommen, ohne allen Verlust angesammelt werden können. Sobald die Fässer sich gefüllt haben, werden sie abgefahren und ein neuer Wagen [1] untergeschoben."

„Die Einnahmen aus sämmtlichen Casernen der Garnisonen Constanz, Rastadt, Carlsruhe, Bruchsal und Mannheim, bei einem Durchschnittsdienststand von 8000 Mann, betrugen 1852 3415 Fl.; 1853 3784 Fl.; 1854 5309 Fl.; 1855 7792 Fl.; 1857 8017 Fl. und 1858 8155 Fl., wovon die Unterhaltungkosten mit jährlich 600—700 Fl. abgehen. (Zeitschrift des landw. Vereins in Baiern. April 1860 S. 180.) —

„Die Nahrung der Soldaten besteht grösstentheils aus Brot, aber sie geniessen täglich auch eine gewisse Menge Fleisch und Gemüse; der Körper eines Erwachsenen nimmt an Gewicht nicht zu und es bedarf keiner besonderen Berechnung, um zu verstehen, dass die Aschenbestandtheile des Brotes, Fleisches und der Gemüse, sowie der ganze Stickstoffgehalt der Nahrung sich in den aufgesammelten Excrementen befinden."

---

1) „Der Preis eines Wagens ist 100—125 Fl.; die Dauer circa 5 Jahre. Die badische Militairverwaltung wendete in den Jahren 1856 und 1857 die Summe von 4450 Fl. dafür auf, die sich sehr bald aus dem Düngererlös bezahlt machte."

„Zur Erzeugung eines Pfundes Korn gehören genau die Aschenbestandtheile dieses Pfundes Korn, welche der Boden liefern muss, und wenn wir diese Aschenbestandtheile einem geeigneten Felde geben, so wird dieses Feld in einer Reihe von Jahren ein Pfund Korn mehr liefern, als es geliefert hätte, wenn wir diese Aschenbestandtheile nicht geliefert hätten."

„Die tägliche Ration eines Soldaten ist 2 Pfund Brot, und die Excremente der verschiedenen Garnisonen von 8000 Soldaten enthalten die Aschenbestandtheile und den Stickstoff von 16000 Pfund Brot, welche auf das Feld gebracht vollkommen ausreichen, um so viel Korn wieder zu erzeugen, als zu diesen 16000 Pfund Brot als Mehl verbacken worden ist."

„Rechnet man auf 2 Pfund Brot $1^1/_2$ Pfund Korn, so werden also jährlich in den Excrementen der Soldaten im Grossherzogthum Baden die für die Erzeugung von 43 760 Centner Korn nöthigen Aschenbestandtheile gewonnen."

„Die Bauern in der Umgend von Rastadt und der anderen Garnisonen, nachdem sie nach und nach die Wirksamkeit dieser Excremente auf ihren Kornfeldern kennen lernten, bezahlen jetzt für jedes volle Fass eine gewisse Summe, welche jährlich noch im Steigen ist, so dass nicht allein die Anlage und Unterhaltung der getroffenen Einrichtung bestritten werden kann, sondern auch der Militairverwaltung noch ein Gewinn übrig bleibt."

„Es hat sich nun für diese Gegenden folgendes ganz interessante Resultat festgestellt. Zunächst verwandelten sich die Sandwüsten, ganz besonders in der Umgegend von Rastadt und Carlsruhe, in Felder von grosser Fruchtbarkeit, und wenn man sich denkt, dass die Bauern alles mit diesem Dünger erzeugte Korn an die Militairverwaltung in Rastadt ablieferten, so würde ein wahrer Kreislauf hergestellt sein, der es ermöglichte, 8000 Mann Soldaten jährlich mit Brot zu versehen, ohne dass die Felder, welche das Korn lieferten, jemals in ihren Erträgen sich verminderten, weil die Bedingungen der Kornerzeugung immer wiederkehren und stets dieselben bleiben."

„Was hier für die Kornbestandtheile gesagt ist, gilt natürlich auch für die des Fleisches und der Gemüse, welche auf die Felder zurückgebracht, ebensoviel Fleisch und Gemüse als die verzehrten wieder zu erzeugen vermögen. Dasselbe Verhältniss zwischen den Bewohnern der Casernen in Baden und den Feldern, die ihnen das

Brot liefern, besteht für die Bewohner der Städte und dem platten Lande. Wenn es möglich wäre, alle flüssigen und festen Excremente, die sich in den Städten anhäufen, ohne allen Verlust zu sammeln und jedem Landwirthe auf dem platten Lande den Theil davon, den er in seinen Producten der Stadt geliefert hat, wieder zuzuführen, so würde die Ertragsfähigkeit ihrer Felder sich unendlich lange Zeit hindurch beinahe unverändert erhalten lassen, und der in jedem fruchtbaren Felde vorhandene Vorrath von Nährstoffen würde ausreichend sein, um die Bedürfnisse der steigenden Bevölkerung vollkommen zu befriedigen, er genügt wenigstens in diesem Augenblicke noch, obwohl im Verhältnisse zur ackerbautreibenden Bevölkerung nur wenige Landwirthe bemüht sind, was sie an Nährstoffen in ihren Producten ausführen, durch eine entsprechende Zufuhr zu decken. Die Zeit wird freilich kommen, wo dieser Ausfall denen erheblich genug erscheinen wird, welche jetzt noch so unverständig sind zu glauben, dass das Naturgesetz, welches ihnen den Ersatz gebietet, auf ihre Felder keine Anwendung habe, und so werden auch in dieser Beziehung die Sünden der Väter ihre Nachkommen büssen müssen. Schlechte Gewohnheiten überwiegen in diesen Dingen bei weitem die bessere Einsicht; auch der unwissendste Bauer weiss, dass der Regen, der auf seinen Misthaufen fällt, sehr viele silberne Thaler aus dem Haufen herausschwemmt, und dass es von Vortheil für ihn sein würde, wenn er auf seinen Feldern hätte, was sein Haus und die Strassen seines Dorfes verpestet, aber sieht gleichmüthig zu, weil es von jeher so gewesen war.“

Diese einfachen, klar und scharf ausgesprochenen Worte unseres grossen Chemikers und ersten Agriculturchemikers wenden sich in der ersten Abhandlung gegen die Vergeudung der menschlichen und thierischen Abfallstoffe und beanspruchen dieselben unbedingt für die Landwirthschaft, für die Cultur des Bodens. Die zweite Abhandlung beleuchtet den Werth und das Wechselverhältniss zwischen Nahrung und Düngung und schliesst mit der Ermahnung an die Landwirthe, alten Gewohnheiten zu entsagen und eine Vergeudung der Düngestoffe zu verhüten, dem Naturgesetze des Ersatzes Folge zu leisten.

Ist das Letztere auch seitens gebildeter Landwirthe mehr oder minder vollständig eingeführt und erkannt worden, so befindet man sich in den betreffenden Einrichtungen bewohnter Orte doch fast

noch auf demselben Standpunkte der sorglosen Vergeudung, wie früher.

Zweifellos sprechen diese Betrachtungen Liebigs es aus, dass die menschlichen Abfallstoffe dem Boden zur Ernährung der Pflanzen wiederzugeben, dass dagegen vorliegende Einrichtungen, wie Ableitung derselben in Flüsse durch besondere Canäle, zu beseitigen sind und trotz der leicht kostspieligen Wiedergewinnung der Düngstoffe dieses Ziel unverrückt zu verfolgen sei, um die schwerwiegendsten Verluste für die Zukunft zu vermeiden.

Die erste bei der Verwerthung der Abfallstoffe zu stellende Bedingung ist demnach Wiederverwendung der menschlichen und thierischen flüssigen und festen Excremente als Düngstoffe; wenn dieselbe nicht durch die allgemeine Verwerthung aller Abfallstoffe für diesen Zweck geschehen kann, so sind sie für sich zu entfernen und demgemäss zu gebrauchen.

Die gesammte Verwerthung aller flüssigen und festen Abfallstoffe der Haushaltung geschieht nur an wenigen Orten, namentlich in grössten Städten, durch Berieselung, wodurch die alsbaldige Wiederbenutzung zur Düngung, zur Pflanzencultur, erreicht wird. Wo dies nicht möglich oder bis jetzt noch nicht eingerichtet ist, ist die Abfuhr der Düngestoffe für sich die allein mögliche Weise, wobei wiederum die Anlage von Senkgruben möglichst zu umgehen ist, weil diese nicht nur zur stärksten Bodenverunreinigung führen, wie auch zur Verpestung der Wohnung selbst durch Befeuchtung und Verunreinigung der Mauern der Gebäude.

Die Forderung dieser Erhaltung und Verwerthung der Düngstoffe ist eine der bedeutendsten volkswirthschaftlichen und kann niemals durch Gründe der leichteren Beseitigung von augenblicklichen und häuslichen Verlegenheiten gehoben werden. Liebig schlägt, wie schon erwähnt, an anderem Orte den Werth der Excremente für den Kopf der Bevölkerung und das Jahr auf 9 Mark an, hinzukommen beziehendlich die hohen Kosten der oft beliebten Ableitung in Flüsse, deren Anlage, um das Auge und den Geruchsinn etwas weniger zu beleidigen, meist noch bedeutend theurer und hier und da mit ebenso oder noch kostspieligeren Scheidungen und Klärungen verbunden wird. Zu den Kosten der Anlage der Ableitung treten dann noch bleibende der Erhaltung, ausser dem jährlichen Verluste an Pflanzennahrung; so dürfte es nicht zu be-

zweifeln sein, dass derartiges Vorgehen den heutigen Kenntnissen, den wissenschaftlichen Forderungen vollständig widerspricht.

Es ist und bleibt die Aufgabe unverrückt bestehen, alle diese excrementalen Stoffe zu erhalten für die Cultur des Landes und die Einwände, welche dagegen erhoben werden jeglicher Art, sind stets nur als Antrieb zu neueren Versuchen über geeignetere Einrichtungen zu verwerthen, niemals aber als Entschuldigungen der, schon von Liebig gänzlich verworfenen, Ableitung ohne Verwerthung zu betrachten.

Die Forderung der Benutzung aller menschlichen und thierischen Abfallstoffe für den Ackerbau ist eine bleibende, längst erkannte; eine zweite, mit der Vergrösserung der Städte und der Entwickelung der Gewerbe im Lande sich stetig steigernde ist die möglichste Fernhaltung von Verunreinigungen dieser Abstammung von öffentlichem Wasser, von Teichen, Seen, Bächen und Flüssen, auch von bewohntem Boden, um dem Untergrund möglichste Reinheit zu schaffen und zu erhalten.

Je grösser die Stadt, je stärker das Gewerbe irgendwo vertreten, je weniger öffentliches Wasser zur Verfügung steht, um so stärker und fühlbarer treten die Nachtheile solcher Verunreinigungen hervor. Selbst bei den günstigsten Verhältnissen ist jede derartige Verunreinigung möglichst zu vermeiden, da diese Uebelstände bei dem steten Wachsthum der bewohnten, namentlich grösseren Orte und der schnellen Entwickelung der grossen Gewerbe sich nur steigern können und in absehbarer Zeit die grössten Uebelstände mit sich führen müssen. Beispiele derart sind heutigen Tages nicht mehr nöthig, jede Gegend weist eine Menge dahingehender Beschwerden auf, denen nur durch allgemeine, gesetzliche Regelung abzuhelfen ist, um möglichste Milderung zu erlangen.

Ist bei den excrementalen Stoffen die Benutzung als Dünger zu fordern, so muss als zweite Forderung ausgesprochen werden, dass alle Abfälle von Gewerben, welche als verunreinigend für öffentliches Wasser oder für den bewohnten Boden zu bezeichnen sind, von denen verwerthet oder entfernt werden, welche sie liefern. Sei es das einzelne Gewerbe oder der Hausbetrieb in besonderer, belästigender Richtung; die hier entstehenden Abfälle sind sachgemäss zu verarbeiten oder zu beseitigen.

Diese Forderung stützt sich auf den unzweifelhaften Rechtssatz, dass Niemand dem Andern Schaden zufügen darf und Jeder die Pflicht hat, für etwa durch ihn bewirkten Schaden aufzukommen. Dieselbe tritt heute nur weit mehr verstärkt auf durch die Entwickelung der Gewerbe und die theilweise völlig geänderte Art der Abfälle selbst.

Während früher das Reinigen der Wäsche in häuslichen Schranken blieb, übergeben jetzt grosse Waschanstalten nicht nur Seife, sondern auch mannichfache Chemikalien dem öffentlichen Wasserlaufe und vergeuden nicht nur sehr viel noch weiter zu verwerthende Stoffe, sondern belästigen auch in der Nähe oder in weiterer Entfernung auf früher nicht bekannte Weise. Die Gerberei gab früher wenig Abfälle der thierischen Häute, jetzt verbraucht dieselbe Mengen von Arsenik, von giftigen Farbstoffen, deren Zutritt zu dem öffentlichen Wasser unbedingt verboten werden muss, und so ist es fast bei jedem Gewerbe möglich, die völlig geänderte Sachlage zu beweisen und die Nachtheile zu kennzeichnen.

Sehr viele dieser Abfälle enthalten aber noch wesentlich nutzbare Stoffe, deren Wiedergewinnung und Benutzung eine Forderung im Interesse der Gewerbe selbst ist, weshalb die behördliche Aufsicht durch Sachverständige geleitet werden muss, deren Kenntnisse die Fortschritte der Gewerbe umfassen.

Hier sind die Scheidungen und Klärungen der Abfallflüssigkeiten am Platze und geboten, versprechen sogar in den meisten Fällen eine lohnende Ausnutzung, wie sie bei sachgemässer Ausführung schon vieler Orts geschieht. Diese Scheidungen richten sich naturgemäss nach der Art der Abfallstoffe und haben die A u f g a b e, dem ö f f e n t l i c h e n Wasser das Ablaufende in möglichster Reinheit zu liefern.

Da diese Scheidungen und Klärungen durch Absatzbecken oder Filtervorrichtungen mit oder ohne Zusatz von Chemikalien im eigenen Gewerbebetriebe zu geschehen haben, sind sie weit leichter durch den Gewerbskundigen festzustellen und zu verbessern. Im Ganzen berühren sie dann immer kleinere Verhältnisse, sie sind begrenzt und werden bei richtiger Handhabung und sachverständiger Beaufsichtigung sich noch weit mehr begrenzen lassen, sobald z. B. der Fall der Wiederbenutzung eintritt, wobei dann Jeder bestrebt sein wird, überflüssige Wassermengen fern zu halten.

Die Scheidungen und Klärungen bewegen sich mit wenigen Ausnahmen in dem Rahmen der Möglichkeit und entsprechen nur dem sich stets steigernden Fortschritte der Gewerbe selbst.

Versuche, alle Abfallstoffe grosser Städte auf einmal zu reinigen, sind vielfach angestellt worden und mit kostspieligsten Einrichtungen versehen; sie widersprechen den nicht zu umgehenden Forderungen der Wiederbenutzung, haben aber bis jetzt nur das Ergebniss geliefert, dass diese Aufgabe sehr bald die Grenzen der Möglichkeit überschreitet. Man kennt noch kein einziges Verfahren, welches selbst nur bescheidenen Anforderungen des hier zu erstrebenden Zieles entspricht.

Die Forderung der besonderen Scheidung gewerblicher oder grösserer häuslicher Abfälle vor dem Ablauf in das öffentliche Wasser ist volkswirthschaftlich in zweierlei Beziehung zu begründen und festzuhalten. Zuerst muss jedes Gewerbe darauf ausgehen, die eignen Abfälle wieder nutzbar zu machen, selbst auf den Fall hin, dass augenblicklich kein unmittelbarer Nutzen daraus entspringt. Welche Mengen von Fettstoffen enthalten die abfallenden Waschwässer der Wollwäsche, der Waschanstalten, der Färbereien. Diese Stoffe lassen sich sehr gut wieder verwerthen und bei einigermaassen Achtsamkeit mit Nutzen. Für die Zwecke der Färberei werden Ammoniak und werthvolle Salze, wie Säuren verwendet, welche dann in das Abfallwasser gelangen und hier verloren gehen. Bei nur wenig Aufmerksamkeit auf die Wiedergewinung ist auch hier ein Nutzen mit Sicherheit zu erwarten. Die Darstellung der Schwefelsäure aus den Kiesen hat zur Gewinnung des darin vorkommenden Goldes, Silbers, Kupfers und Eisens geführt, so lohnend, dass die Berechnung die günstigsten Zahlen erweist, während man dieselben Abfälle vor 10 und mehr Jahren dem Boden zur Aus- und Anfüllung übergab und hier die schwersten Benachtheiligungen für die Umgebung bewirkte. Laugen aus diesen Auffüllungen verdarben weit und breit benachbarte Felder, wie öffentliches Wasser bis zur völligen Unbrauchbarkeit!

Der zweite Grund ist die Fernhaltung dieser sogar meist giftigen Stoffe von dem öffentlichen Wasser, um die Fischzucht zu erhalten und zu heben.

Die Fischzucht hat erst in neuester Zeit wieder eine gebührende Berücksichtigung gefunden, wie früher bei der Jagd war auch hier ein einfaches Raubsystem eingeführt und somit diese wichtige Quelle

der Fleischnahrung mehr und mehr zerstört worden. Mit vollem Rechte hat sich die Neuzeit der Aufzucht der Fische zugewendet und dieses werthvolle Nahrungsmittel wieder in grösserem Maassstabe gezüchtet und gehoben. Vom volkswirthschaftlichen Standpunkte ist es eine dringende Forderung, diese werthvollste Nahrung zu hegen und zu pflegen, dies bedingt aber die Reinhaltung des Wassers, welches die Fische erhält und enthält. Die oft völlige Vernichtung des Fischstandes in den öffentlichen Wässern ist fast stets durch Gewerbe bewirkt worden, wie man namentlich in den Gebirgsgegenden sich überzeugen kann, aber auch grössere Flüsse werden bei noch grösserer Entwickelung einzelner Gewerbe mehr und mehr von Fischen und namentlich Edelfischen befreit, d. h. deren Entwickelung gehindert.

Umfassende Untersuchungen mannigfachster Art gingen darauf hinaus, zu beweisen, dass die öffentlich fliessenden Wasser in sehr kurzer Zeit sich wieder selbst reinigen, chemisch und mechanisch, und jeder Ort, welcher in Verlegenheit hinsichtlich dieser Abfallstoffe gerieth, glaubte sich berechtigt, diesem Selbstreinigungsprocess es anheim zu geben. Es ist völlig richtig, dass sehr bald Ablagerungen und Abscheidungen mechanischer und chemischer Art eintreten, aber diese müssen sich allmählich so vermehren, dass sie gemeinschädlich werden. Die Betrachtung namentlich kleinerer Flüsse mit gewerbreicher Thätigkeit lehrt den Zustand sehr rasch. In der Nähe des Einflusses solcher gewerblicher Abfälle ist das Flusswasser meist verdorben für das Leben aller Thiere und auch für die weitere häusliche oder selbst gewerbliche Verwendung, wodurch den anderen Anwohnern ein bedeutender Nachtheil erwächst. Wenn nicht Abhülfe gegeben wird, dehnt sich die Wirkung der schädlichen Einflüsse mehr und mehr aus und in leicht absehbarer Zeit, namentlich bei der sonst so erwünschten Steigerung der Gewerbe, ist das Flussgebiet vollständig verdorben. An einzelnen Stellen lagern sich die Abscheidungen in grösserem Maassstabe ab, wo weniger Bewegung vorhanden ist. Leicht zersetzbare Stoffe beginnen bei grösserer Wärme und niedrigem Wasserstand zu faulen und verpesten dadurch die Umgebung, Anlass bietend zu der Entwickelung der gefährlichsten, ansteckenden Krankheiten! In Englands industriereichen Gegenden sind einzelne, selbst grössere Flüsse derart mit fäulnissgeeigneten Massen versehen, dass in der Nähe gelegene Wohnungen verlassen werden mussten, aber auch hier in

Deutschland sind diese nachtheiligen Wirkungen schon wiederholt beobachtet worden, so in der Nähe von Frankfurt a/Main, und haben dann zu der allein richtigen Handhabung, dem Fernhalten derartiger Verunreinigungen, Anlass gegeben oder geben sie noch.

Bei einer behördlichen Beurtheilung darf der augenblickliche Zustand niemals der entscheidende sein, die Aufgabe bleibt, derartige Uebelstände zu beseitigen und denselben entgegen zu wirken, schützend für die Zukunft, schützend die werthvolle Quelle von Fleischnahrung durch Fische, schützend die Reinhaltung des öffentlichen Wassers, damit dasselbe von Anderen noch verwendet werden kann, weil es Gemeingut ist.

Was demnach von Liebig für die thierischen Abfallstoffe verlangt wurde, Verwerthung für sich und Fernhaltung von öffentlichem Wasser, ist ebenso zu beanspruchen hinsichtlich der Abfälle der Gewerbe, nur erheischt das letztere eine mehrseitige, sachgemässe Erörterung, um nach allen Seiten hin das zu leisten, was heute gefordert werden kann und muss.

Die von bewohnten Orten ableitenden Canäle dürfen unverändert nur die häuslichen Gebrauchswasser aufnehmen, von Küche und Reinhaltung, sowie den unregelmässig einfallenden Regen, welcher gleichzeitig eine stets erwünschte Spülung bewirken wird.

Abfallstoffe thierischer Natur sind in möglichster Kürze dem fruchtbringenden Boden einzuverleiben, Abfallstoffe der Gewerbe müssen womöglich wieder verwerthet und jedenfalls so geschieden werden, dass der dem öffentlichen Wasserlaufe zugehende Theil den Grad der Reinheit besitzt, welcher sachgemäss zu erlangen ist.

Die Anforderungen, welche die Heilkunde in dieser Beziehung stellt, treten den obigen in keiner Weise entgegen, ergänzen nur, oder verstärken dieselben in anzuerkennender Weise. Die Heilkunde, oder die richtigere neue Bezeichnung gebrauchend, die Gesundheitspflege, verlangt möglichstes Fernhalten faulender Stoffe von den Wohnungen, wie bewohntem Boden, die Beseitigung stehender Feuchtigkeit in den oberen Schichten der Erde, möglichste Trockenlage der Wohngebäude selbst. Das letztere wird erstrebt und erlangt durch eine tiefere Anlage der Canäle, welche nicht nur die Abfallwasser fortleiten, sondern auch den Untergrund trockenlegen. Wie tief die Canäle zu legen sind, entscheidet das örtliche Bedürfniss,

für die Entfernung der excrementalen Stoffe ist Berieselung oder Abfuhr einzurichten, durch beides kann dem Gebote der Gesundheitspflege alsbald Rechnung getragen werden, die Verunreinigungen durch Gewerbe hat das letztere selbst zu beseitigen.

Bei Berieselung, d. h. unmittelbarer Ueberführung aller Abfallstoffe auf angebautes Land, wird oftmals die Forderung der Fernhaltung gewisser Gewerbsabfälle sich ebenfalls nöthig machen, wo ein Nachtheil für die Cultur der Pflanzen sich zeigt.

Von den hundert und aber hundert Vorschlägen zur Reinigung von Abfallwasser, patentirt oder nicht, hat sich noch kein Verfahren im Grossen bewährt und trägt dasselbe auch nie den zu stellenden Forderungen Rechnung. Die unmittelbare Abgabe aller Abfallstoffe in öffentliche Wässer ist aus den vorgeführten Gründen gänzlich zu verwerfen, sowohl wegen der grossartigen Vergeudung werthvollster Stoffe, wie der schädlichen Verunreinigung der Flüsse, Bäche u. s. w. Befindet sich ein Ort in der Nähe eines noch so grossen Stromes oder von noch so viel Wasser, dem scheinbar ohne Nachtheil Alles geboten werden kann, so ist dennoch eine derartige Zufuhr verwerflich wegen des jährlich sich steigernden Verlustes an anders und besser nutzbarem Material, aber selbst in diesem Falle ist der Nutzen oft nur ein scheinbarer, dem betreffenden Orte zukommender; in nicht weiter Ferne häufen sich die Abfälle wieder an und übertragen die schädliche Wirkung nur von einem Orte zum andern. Deshalb ist unverrückbar an der Verwerthung der Abfallstoffe von Thieren für die Cultur festzuhalten. Mit gleicher Bestimmtheit ist von dem Gewerbe die Verwerthung und Beseitigung der eigenen Abfälle zu verlangen; die Kenntniss derselben deutet meistentheils die Wege zur Hebung selbst an, oft noch lohnende Ausnutzung bietend. In diesen weit kleineren und völlig klaren Verhältnissen ist eine Scheidung und Verwerthung leicht möglich und so der schädliche Einfluss am Orte der Entstehung zu bekämpfen und zu beseitigen. Werthvolle gelöste Stoffe können im Kleinen recht gut aufgearbeitet und wieder gewonnen werden, mechanische Klärung ist weit leichter im Kleinen zu regeln und zu leiten, als in den grossen Massen, wie sie sich z. B. bei den Städten anhäufen.

Die Fäcalstoffe enthalten gerade in dem flüssigen Theile die werthvollsten Stoffe, Salze und Stickstoffverbindungen; chemische Scheidungen lassen dieselben nicht oder nur zum kleinsten Theile

unlöslich abscheiden, so dass eine Wiedergewinnung für die Cultur zum grössten Theile ausgeschlossen bleibt.

Wie viel bei diesen wichtigen Grundlagen der Verwerthung und Reinigung der Abfallstoffe dem richtigen Streben und vorurtheilsfreier Auffassung zukommt, ist fast in jedem einzelnen Falle erkennbar.

Die Berieselung schliesst augenblicklich sämmtliche Fragen ab, wenn genügend Land zur sofortigen Verwerthung vorhanden ist; dieselbe kann im kleinsten, wie grössten Verhältniss eingeführt werden, scheitert aber sehr vielfach an den so bedeutenden Kosten der Anlage und der Erwerbung des Landes. Für die Abfuhr sind eine Reihe von Vorschlägen gegeben, ob Senkgruben, ob Tonnensystem, ob Einführung der Torfstreu u. dergl. mehr, unter allen Umständen sind aber die besprochenen Forderungen festzuhalten.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Anilinum camphoricum. — Das vor vielen Jahren von Tomaselli als Antispasmodicum empfohlene, dann aber in Vergessenheit gerathene Anilincamphorat wird neuerdings wieder in medicinische Anwendung gezogen. Behufs Darstellung desselben empfiehlt G. Vulpius, von der von Hager angegebenen, aber als unpraktisch erkannten, Bereitungsweise abzusehen, überhaupt kein Gewicht darauf zu legen, das Präparat sofort in Krystallen zu erhalten und folgendermaassen zu verfahren: Man löst, den Aequivalenten der zweibasischen Camphorsäure und des Anilins entsprechend, 100 Theile fein zerriebener Camphorsäure (die gegenwärtig in jeder Chemikalienhandlung erhältlich ist) in 93 Theilen reinem Anilin, welches sich in einem geschlossenen, in kochendem Wasser stehenden Glase befindet und bringt die Lösung alsbald in das Aufbewahrungsgefäss, in welchem dieselbe nach und nach zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt.

So rasch die Auflösung der richtigen Menge Camphorsäure erfolgt, so wenig ist es möglich, grössere Mengen davon in Lösung zu bringen. Hieraus erhellt, dass es sich wirklich um eine chemische Verbindung und nicht etwa nur um eine Lösung oder ein Gemenge handelt, eine Vermuthung, für welche sich manche Anhaltspunkte finden liessen, besonders in den Löslichkeitsverhältnissen. Das Anilinum camphoricum, $(C^6H^7N)^2C^{10}H^{16}O^4$, löst sich in Weingeist und Aether, aber nicht, wie gleichfalls angegeben, in Wasser leicht auf, vielmehr bedarf es von letzterem etwa 30 Theile zur Lösung, also etwa ebensoviel, als das Anilin selbst. Ueberhaupt sind für seine eigenen Löslichkeitsverhältnisse diejenigen des Anilins maassgebend, und nicht diejenigen der Camphorsäure.

Das beste Lösungsmittel für Anilincamphorat ist das Glycerin, wenn man von der alkoholischen und ätherischen Lösung absieht, welche beide sich ja schlecht zur arzneilichen Verwendung und vor Allem gar nicht zur subcutanen

Anwendung eignen. Das Glycerin nimmt nämlich den zehnten Theil seines Gewichtes Anilinum camphoricum auf und es erträgt diese Lösung eine Verdünnung mit ihrem gleichen Gewicht Wasser, ohne sich zu trüben. Stärkerer Wasserzusatz veranlasst Trübung, bis dann bei noch stärkerer Verdünnung, entsprechend dem Löslichkeitsverhältniss des Salzes in Wasser, wieder Aufhellung eintritt. Man kann also mit Hülfe von Glycerin 5 bis 10 proc. Lösungen des Anilincamphorates erhalten, mit Wasser dagegen nur 3 proc. Dort allerdings, wo Weingeist nicht vermieden werden will, mag verdünnter Alkohol füglich das Glycerin ersetzen, denn von 50 proc. Spiritus bedarf das Anilinum camphoricum nur etwa 3 Theile, von 25 proc. ungefähr doppelt soviel zur Lösung. Concentrirte Lösungen in starkem Weingeist oder Aether würde man in Gelatinperlen zu geben haben. (*Pharm. Centralh.* 28, *283.*)

Ueber Bromäthyl (Aether bromatus). — Das Bromäthyl hat schon seit längerer Zeit medicinische Anwendung als Anästheticum an Stelle von Chloroform gefunden, ohne sich indess in den Arzneischatz recht einbürgern zu können. Der Grund davon ist der, dass das Präparat nicht immer von gleicher Reinheit in den Handel kommt und dementsprechend die Wirkung desselben nicht gleichmässig befriedigt. Nach C. Traube ist die störendste Verunreinigung des Bromäthyls ein Gehalt von Schwefeläthyl (aus dem bei der Darstellung verwendeten Phosphor herrührend) und ist hierauf bei der Prüfung des Präparats die grösste Aufmerksamkeit zu richten.

Das Bromäthyl sei völlig farblos, zeige ein specifisches Gewicht von 1,385 bis 1,390 und sei ohne Rückstand flüchtig; die entweichenden Dämpfe riechen angenehm ätherisch und sind frei von jedem stechenden und an Lauch erinnernden Geruch. Reines Bromäthyl in einer mit concentrirter reiner Schwefelsäure gereinigten und mit einem Glasstopfen verschlossenen Röhre mit eben solcher Säure geschüttelt, erzeugt keine Veränderung der beiden Reagentien, auch nicht nach 3 bis 4 Tagen. Selbst geringe Spuren von Schwefelverbindungen ertheilen der Säure eine mehr oder weniger intensive gelbe Färbung. Schüttelt man den Aether mit seinem gleichen Volumen Wasser, so darf die wieder abgetrennte wässrige Schicht weder mit Silbernitrat, noch mit neutralem Lackmuspapier geprüft, irgend welche Reaction hervorrufen. Das aus einer gekühlten Mischung von verdünnter Schwefelsäure, Zink und Bromäthyl entwickelte Wasserstoffgas darf Bleizuckerpapier nicht im Mindesten bräunen oder schwärzen. — Um ein von Schwefeläthyl freies Bromäthyl darzustellen, empfiehlt sich an Stelle der Phosphormethode die Destillation eines Gemisches von Bromkalium, Schwefelsäure und Alkohol, wenn schon das letztere Verfahren ein etwas theureres Präparat liefert. — Verf. plaidirt noch für officielle Annahme des Namens „Aether bromatus“, um Verwechslungen des Bromäthyls = Aethylum bromatum (= C^2H^5Br) mit Bromäthylen = Aethylenum bromatum vorzubeugen. (*Pharm. Centralh.* 28, *272.*)

Prüfung von Cetaceum. — Um eine jetzt häufig vorkommende Verfälschung des Cetaceums mit Stearinsäure nachzuweisen, schmilzt man ein bestimmtes Quantum in einer Porzellanschale, fügt Ammoniak hinzu und rührt einige Augenblicke, worauf man erkalten lässt. Die Stearinsäure bildet hierbei Ammonseife. Nach dem Erstarren des Walrats hebt man dasselbe ab, zersetzt die Ammonseife mit Salzsäure und isolirt so die Stearinsäure. Man kann nach dieser Methode leicht die Gegenwart von 1 Procent Stearinsäure finden. (*Durch Chemiker-Zeitung.*)

Zur Werthbestimmung des Extractum Strychni. — Im Anschluss an ihre Arbeiten über die Ferro- und Ferricyanate des Strychnins und Brucins, so wie die quantitative Bestimmung des Strychnins und Brucins (vergl. S. 313 u. 314 dies. Jahrg. d. Archiv) haben Holst und Beckurts eine Reihe von Versuchen zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes im Strychnos-Extracte angestellt und auf Grund derselben folgende Vorschrift formulirt:

2 g fein zerriebenes Extract werden in einem Scheidetrichter mit 10 ccm eines mit dem gleichen Volum Wasser verdünnten Liq. Ammon. caust. und 10 ccm Spiritus so lange geschüttelt, bis völlige Lösung erzielt ist, sodann 20 ccm Chloroform hinzugefügt, mehrere Male durchgeschüttelt und nach einer halben Stunde die untenstehende klare Chloroformflüssigkeit abgelassen. Die Ausschüttelung der im Scheidetrichter verbleibenden Flüssigkeit wird mit je 10 ccm Chloroform zweimal wiederholt. Der Verdunstungsrückstand der vereinigten Chloroformlösungen wird mit 15 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung von dem gelbbraunen, harzigen Rückstande filtrirt und letzterer so lange mit Wasser abgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. In der so erhaltenen salzsauren Alkaloïdlösung wird der Säureüberschuss mit $^1/_{100}$ N.-Alkali, unter Anwendung von nicht zu wenig Cochenille-Tinctur als Indicator, zurücktitrirt. Durch Subtraction der hierzu verbrauchten ccm $^1/_{100}$ N.-Alkalilösung von 150 erfährt man die Anzahl ccm $^1/_{100}$ N.-Salzsäure, welche zur Sättigung der in 2 g des Extracts enthaltenen Alkaloïde verbraucht sind, und durch Multiplication derselben mit 0,00364 die Menge der Alkaloïde, welche wiederum mit 50 multiplicirt den Procentgehalt an Alkaloïd ergeben, wenn man Strychnin und Brucin als zu gleichen Theilen vorhanden annimmt.

Die Verfasser haben auch einige Bestimmungen des Alkaloïdgehaltes nach der Dieterich'schen Methode (vergl. S 220 dies. Jahrg. d. Archiv) ausgeführt; sie nehmen Anstand, auf Grund ihrer wenigen Versuche ein bestimmtes Urtheil über diese Methode abzugeben, die gemachten Erfahrungen lassen es jedoch als wahrscheinlich erscheinen, dass bei Benutzung derselben durch den Aetzkalk unter gewissen, nicht genau erkannten Bedingungen Zersetzungen der Alkaloïde eintreten können.

Die Werthbestimmung der Strychnospräparate ist aber durch die Ermittelung des Gesammtalkaloïdgehaltes noch nicht beendet; die therapeutische Wirkung derselben wird auch beeinflusst von dem Verhältnisse, in welchem sich Strychnin und Brucin in den isolirten Strychnosalkaloïden finden, da beide Alkaloïde eine verschieden starke Wirkung besitzen. Die Versuche, welche die Einzelbestimmung des Strychnins und Brucins betreffen und auf dem Verhalten der sauren Ferrocyansalze (s. o.) beruhen, wollen die Verfasser in nächster Zeit veröffentlichen. (*Pharm. Centralh.* 28, *256.*)

Verfälschung von Oleum Rapae mit Mineralöl. — C. Focke hatte zweimal Gelegenheit, eine Verfälschung von Rüböl mit Mineralöl zu constatiren. In dem einen Falle hatte das verdächtige Oel ein spec. Gew. von 0,9119 und erwies sich als aus ca. 40 Th. Rüböl und 60 Th. Mineralöl bestehend. In dem anderen Falle war die Verfälschung kunstvoller bewerkstelligt worden; um nämlich das durch Kaufcontract bedungene spec. Gew. von 0,9144 einzuhalten, war dem Rüböl ein Gemisch von Mineralöl und Harzöl und annähernd in dem Verhältniss 4 : 1 zugesetzt worden. Das untersuchte Oel enthielt 20 Procent von diesem Gemische. (*Repert. d. anal. Chemie 1887, 286.*)

Zum Nachweis von Antifebrin (Acetanilid). — Im Gegensatz zu den der Chinolingruppe angehörenden modernen antipyretischen Mitteln, welche mit einer Reihe von Stoffen, besonders mit Eisenchlorid so scharf ausgeprägte Farbenreactionen geben, ist das Acetanilid sehr arm an solchen, da es sich gegen die meisten Reagentien indifferent verhält. Man sieht sich daher im Allgemeinen darauf angewiesen, von seiner Eigenschaft Gebrauch zu machen, mit Kalilauge gekocht Anilin abzuspalten, und mit Salzsäure erhitzt, salzsaures Anilin zu geben, so dass sich der Nachweis von Acetanilid schliesslich zu einem Nachweise von dessen Spaltungsproducte, dem Anilin, gestaltet.

Um die erstgenannte Reaction als Identitätsreaction des Antifebrins auszuführen, verfährt man nach G. Vulpius am besten so, dass man einige Centigramme desselben mit 1 ccm officineller Kalilauge in einem weiten und

nicht zu hohen Reagirglase kurze Zeit kocht und dann einen an einem Glasstabe hängenden Tropfen 1proc. Chlorkalklösung über die Flüssigkeit hält. Die Chlorkalklösung wird sehr bald bernsteingelb gefärbt, was sich besonders im durchfallenden Lichte gut bemerkbar macht. Im reflectirten Lichte erscheint ein violetter Schimmer, und wenn das Kochen mit Kalilauge längere Zeit fortgesetzt wurde, so findet alsbald Violettfärbung statt. Diese Violettfärbung rührt von dem durch Kochen des Antifebrins mit Kalilauge abgespaltenen Anilin her. Mit Anilin direct erhielt Vulpius jedoch stets sofort die Violettfärbung und nie vorher, auch nicht bei den geringsten Mengen von Anilin, die beim Antifebrin beobachtete Gelbfärbung. Ob diese Gelbfärbung etwa gebildetem Flavanilin, das sich durch Erhitzen von Antifebrin mit Zinkchlorid bildet und durch gelbe Farbe, sowie moosgrüne Fluorescenz ausgezeichnet ist, zukommt, ist noch nicht entschieden.

Weit leichter als mit Kalilauge gelingt die Abspaltung von Anilin aus dem Acetanilid durch Kochen mit Salzsäure und diese Reaction dient zugleich zum Nachweise des Antifebrins, beispielsweise im Harn. Der durch Verdunstung etwas eingeengte Harn wird mit Salzsäure einige Minuten lang gekocht, nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt, der Verdunstungsrückstand des Aetherauszuges in Wasser aufgenommen, einige Cubikcentimeter wässerige Phenollösung und hierauf eine halb so grosse Menge 1proc. Chlorkalklösung zugefügt. Es entsteht eine zwiebelrothe Färbung, die durch Zusatz von Ammoniak in sehr schönes Blau übergeht (Indophenolreaction). Bei nicht sehr dunkel gefärbten Harnen kann die Ausschüttelung mit Aether auch weggelassen und der mit Salzsäure gekochte Harn in angegebener Weise direct weiter behandelt werden. Mit reinem Antifebrin gelingt die Indigophenolreation bereits mit 0,2 mg. (*Apotheker-Zeitung No. 29.*)

Erkennung und Nachweis des Kaliums mittelst Natrium-Wismutthiosulfat. — Natriumwismutthiosulfat ist früher schon vorübergehend als Reagens auf Kaliumsalze benutzt worden; neuerdings hat sich C. Pauly eingehend mit diesem Gegenstande beschäftigt und in dem genannten Präparate ein ebenso charakteristisches wie scharfes Reagens auf Kalium gefunden, charakteristisch besonders deshalb, weil man durch dasselbe Kaliumverbindungen neben den Verbindungen einer ganzen Reihe anderer Metalle erkennen kann.

Kaliumsalze erzeugen in einer weingeistigen Lösung von Natrium-Wismutthiosulfat einen lebhaft gelb gefärbten, krystallinischen Niederschlag von Kalium-Wismutthiosulfat $K^3Bi(S^2O^3)^3$, welches in Wasser leicht und farblos löslich ist, durch Weingeist aber unverändert wieder abgeschieden wird. Neutral reagirende Natrium-, Lithium-, Calcium-, Magnesium- und Ammoniumsalze rufen in der weingeistigen Lösung des Reagens keine Veränderung hervor, woraus ich schliesse, dass die Salze der genannten Metalle mit Natrium-Wismutthiosulfat entweder keine Umsetzung erleiden oder, was wahrscheinlicher ist, dass die etwa entstehenden Doppelthiosulfate in Weingeist ebenso leicht löslich sind, wie das Natriumsalz; Baryum und Strontiumsalze erzeugen allerdings Fällungen, aber diese sind weiss und wie es scheint weit leichter löslich als das Kaliumdoppelsalz und mit diesem gar nicht zu verwechseln.

Zur Darstellung des Reagens löst man einerseits 468 Theile = 1 Molecul Bi^2O^3 (man nimmt das officinelle Wismutsubnitrat in einer dem Oxydgehalte entsprechenden Menge) in möglichst wenig Salzsäure auf, anderseits 1488 Theile = 6 Mol. Natriumthiosulfat in möglichst wenig Wasser und bringt durch Zusatz von salzsäurehaltigem Wasser erstere Lösung mit letzterer auf ein gleiches Volumen. Beide Lösungen werden getrennt aufbewahrt und sind im Bedarfsfalle zu gleichen Volumen zu mischen.

Zur Prüfung auf Kalium verfährt man in folgender Weise: Man setzt zu 1 bis 2 Tropfen der Natriumthiosulfatlösung ebensoviel der Wismutlösung, dann etwa 1 ccm Wasser und darnach 10 bis 15 ccm absoluten Weingeist;

sollte hierdurch eine Trübung hervorgerufen werden, die auch beim Umschütteln nicht verschwindet, so setzt man tropfenweise Wasser hinzu, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. Zu dieser klaren Lösung fügt man tropfenweise die auf Kalium zu prüfende Lösung, welche, selbst bei sehr geringem (Verf. konnte noch 0,00005 g KCl unzweifelhaft nachweisen) Kaliumgehalt, alsbald eine schöne gelbe Fällung von Kalium-Wismutthiosulfat hervorruft.

Das Kalium-Wismutthiosulfat ist in starkem Weingeist unlöslich, aber löslich in verdünntem; daher tritt eine Fällung nicht ein, wenn das Reagens zu viel Wasser enthält oder wenn ihm durch den Zusatz der auf Kalium zu prüfenden Lösung zu viel Wasser zugeführt wird; der Niederschlag erscheint aber in solchem Fall sicher, wenn man vorsichtig absoluten Weingeist überschichtet.

Ebenso deutlich und unzweifelhaft, wie bei reinem Kaliumchlorid, ist die Reaction auch bei Gemischen von diesem Salze mit Ammonium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumchlorid, auch dann, wenn der Gehalt der Mischung ein sehr geringer an Kaliumchlorid war. Und das gerade lässt die Reaction so werthvoll erscheinen, dass nicht erst eine Abscheidung jener Metalle vorgenommen zu werden braucht; dagegen ist sie für eine Trennung weniger brauchbar wegen der Mengen Wismut und Natrium, welche dabei in das Untersuchungsobject gelangen.

Kalium-Wismutthiosulfat ist eine sehr beständige Verbindung; es krystallisirt aus concentrirter wässriger, etwas Weingeist enthaltender Lösung in langen, nadelförmigen, grünlich-gelben Krystallen der Formel $BiK^3(S^2O^3)^3 + H^2O$. (*Pharmac. Centralh.* 28, *187.*)

Zum Nachweiss des Picrotoxins. — Der chemische Nachweis des Picrotoxins beschränkte sich seither auf folgende Reactionen: 1) die Lösung des Picrotoxins in Natronlauge reducirt Fehling'sche Lösung; 2) aus der Lösung des Picrotoxins in Kalilauge wird es durch Kohlensäure gefällt; 3) mit dem dreifachen Salpeter gemengt, mit Schwefelsäure durchfeuchtet und darauf mit concentrirter Natronlauge versetzt, wird eine ziegelrothe Färbung bewirkt; 4) mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, färbt sich das Picrotoxin safrangelb. Die letztere Reaction ist diejenige, welche einigermaassen Werth hat, wenn es sich darum handelt, das Picrotoxin von anderen ähnlichen Körpern zu unterscheiden; indessen knüpft sich auch an sie die Bedingung, dass das Picrotoxin vollkommen rein vorliegt. Es bietet aber die grössten Schwierigkeiten, dasselbe aus Getränken (Bier, Porter, Ale etc.) rein auszuscheiden.

R. Palm hat nun gefunden, dass frisch gefälltes Bleihydroxyd die Fähigkeit besitzt, mit dem Picrotoxin eine unlösliche Verbindung einzugehen und benutzt dieses Verhalten zum Nachweis von Picrotoxin im Bier, wobei er folgendermaassen zu verfahren empfiehlt: Das betreffende Bier wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Trockenrückstand in wenig Wasser gelöst und die angesäuerte filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Verdampfungsrückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung über Thierkohle filtrirt und das Filtrat bis zur vollständigen Fällung mit Bleiessig vermischt, wobei jedoch ein Ueberschuss des letzteren zu vermeiden ist. Die vom Blei-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird jetzt mit frisch gefälltem Bleihydroxyd anhaltend geschüttelt. War Picrotoxin im Biere enthalten, so ist dasselbe in dem Bleihydroxyd enthalten und dieses giebt dann auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure die bekannte safrangelbe Farbenreaction, die sich mehrere Stunden unverändert hält, aber auf Zusatz von Alkalien verschwindet und durch Zufügen starker Säuren wieder zum Vorschein kommt.

Eine Hauptbedingung zum Gelingen der Ausscheidung des Picrotoxins nach angegebener Weise ist, dass das Bleihydroxyd frisch gefällt, gut ausgewaschen und von Kali und Ammon völlig frei sein muss. Durch Schütteln mit Bleihydroxyd werden zwar viele Stoffe als unlösliche Verbindungen aus-

geschieden, diese können aber leicht durch andere chemische Reagentien erkannt und von einander unterschieden werden, was beim Picrotoxin nicht der Fall ist; sobald also die Abwesenheit anderer Pflanzengifte constatirt ist, kann mit der Prüfung auf Picrotoxin vorgegangen werden. *(Pharm. Zeit. f. Russl.* **26**, *257.)* *G. H.*

Therapeutische Notizen.

Das **Aethoxykaffeïn** ist eine stark basische, Salze bildende Verbindung, welche der Formel $C^{10}H^{14}N^4O^3$ entspricht und weisse nadelförmige, bei 140° schmelzende Krystalle bildet. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber ein wenig löslich. Das Präparat, in welchem durch die Einführung der Aethyloxydgruppe (OC^2H^5) in das Kaffeïn die physiologischen und therapeutischen Eigenschaften des letzteren geändert sind, hat eine hervorragende sedative Wirkung auf das Cerebrospinalsystem und unbestreitbar narkotische Eigenschaften. Das Mittel wird bei Kranken mit Neuralgia fascialis und Migräne angewandt. *(Durch D. Med. Zeit. 1887, 12.)*

Gegen chronische Nephritis (Nierenentzündung) empfiehlt das Journal de méd. de Paris (1886, 23)

Rp. Nitroglycerini 1,0
Spir. Vini 10,0
Aq. dest. 40,0

DS. 3 mal täglich 8 Tropfen und, falls das Mittel gut vertragen wird, bis 12 Tropfen zu steigern. *(Durch D. Med. Zeit. 1887, 13.)*

Als vorzüglichstes Blutstillungsmittel namentlich bei Höhlen- (Schuss-) Wunden empfiehlt Nendörfer das Wasserstoffsuperoxyd. Ein einziger auf die blutende Wunde eine Minute lang gedrückter Tropfen genügt, um die Blutung zu stillen. *(Durch D. Med. Zeit. 1887, 15.)*

Methylal, $C^3H^8O^2$. — Dumas stellte das Methylal mittelst der Destillation des Methylalkohols mit Schwefelsäure und Manganhyperoxyd dar; das Destillat war ein Gemisch von Methyl und Methylal, welches, nach Malugati, durch Kali causticum getrennt wurde. Das Methylal ist eine farblose Flüssigkeit von nicht angenehmem Geruch und Geschmack, siedet bei 42° C., ist in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich und wird per os und subcutane Injection gut vertragen. Es soll ein gutes Hypnoticum sein, welches keine unangenehmen Folgen hinterlässt. *(Aus l'Asservatore, Gazetta Medica di Torino 1887, 25, I. Durch D. Med. Zeit. 1887, 19.)*

Mittel gegen die Seekrankheit. — Dr. Hager empfiehlt in der Pharm. Post 1887, 6, folgendes Mittel gegen die Seekrankheit:

Rp. Cocaini hydrochlor. 4,0
Tragacanthae
Rad. Liquirit. ana 10,0
Sacchari 100,0
Glycerini 30,0
Ol. Menth. pip. gtt. 30
Aq. destill. 3,0
Mf. troch. 120 dent. ad vitrum.

S. Beim Eintritt des Leidens eine Pastille zu nehmen, nöthigenfalls nach 40—60 Minuten noch eine zweite.

Tribromallyl, erhalten durch Behandeln von 1 Theil Jodallyl mit 2,5 Theilen Brom, eine farblose in Aether lösliche Flüssigkeit von 2,436 spec. Gewicht und 217° Siedepunkt, wird gegen Hysterie, Asthma, Croup etc. empfohlen, innerlich 5 Tropfen in Gelatinekapseln 2—4 mal täglich oder subcutan 2—4 Tropfen in 1—2 ccm Aether. *(Durch D. Med. Zeit. 1887, 23.)*

Antipyrin gegen **Keuchhusten** wird von Windelband in der Allg. med. Centr.-Ztg. empfohlen.

Rp. Antipyrini 1,0
Vini Tokayense
Aq. destill. ana 25,0
Syr. flor. Aurantii 50,0
MDS. 2stündl. 1 Esslöffel.

NB. Die Dosis ist je nach dem Grade des Fiebers und dem Alter des Patienten zu reduciren oder zu verstärken. (*Durch D. Med. Zeit. 1887, 27.*)

Myrtol, das aromatische Oel der Myrte wird als Antisepticum bei übelriechendem Harn und als Anthelminticum in Kapseln à 0,15 g 4 bis 10 mal täglich angewendet. (*Aus l'Union méd. 1887, 42. Durch D. Med. Zeit. 1887, 30.*)

Ammonium picronitricum wurde von Clark in Indien erfolgreich gegen Malaria in Pillenform, täglich 0,008 bis 0,009 g angewendet. Das Ausbleiben aller Nebenwirkungen und der billige Preis geben diesem Mittel einen Vorzug vor dem Chinin. Die Pillen werden nach folgendem Recept bereitet:

Rp. Ammonii picronitrici 0,3—1,5
Radic. Liquirit. pulv.
Succi Liquirit. pulv. ana 1,5
f. c. aq. pil. 30.

NB. Da die pikrinsauren Salze explosive Eigenschaften besitzen, dürfen sie mit den andern Substanzen nicht in trockenem Zustande verrieben werden. (*Aus the Lancet 1887, 18/2. Durch Therap. Monatshefte 1887, 3.* *P.*

Vom Auslande.

Der Anbau von **Holcus Sorgho** ist nach Bordas in Frankreich vielfach an Stelle des Rebbaues in den von der Phylloxera verwüsteten Bezirken getreten. Die Körner jener Getreideart dienen bis jetzt noch ausschliesslich zur Geflügelmast und werden zu 5 Francs pro Hectoliter verkauft. Sie enthalten jedoch 42 Proc. Stärke und sollen daher künftig auch auf Alkohol verarbeitet werden. Hoffentlich nicht auch indirect auf Cognac! (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887. T. XV. p. 335.*)

Inosit, welcher zuerst von Scherer aus den Muskeln isolirt und seitdem in vielen Pflanzen nachgewiesen wurde, kann nach Maquenne leicht in grösseren Mengen aus trockenen Nussblättern gewonnen werden durch Fällen des heiss bereiteten wässerigen Auszugs mit Kalkmilch, dann mit Bleiacetat, schliesslich mit Bleiessig, Zersetzen des letzteren Niederschlags mit Schwefelwasserstoff, Erhitzen des eingemengten Filtrats mit 8 procentiger Salpetersäure und Ausscheiden mittelst Aetherweingeist. Umkrystallisation mit verdünnter Essigsäure und erneutes Fällen mit Aetherweingeist thun das Uebrige. Man erhält so 0,3 Proc. eines völlig farblosen Productes, dessen Zusammensetzung der Formel $C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$ entspricht.

Der Inosit ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, gar nicht in Weingeist, Aether und Eisessig löslich, schmilzt bei 217° ohne Bräunung und kocht bei 319° im Vacuum, wobei die übergehenden Theile farblos sind, während sich der Rückstand allmählich bräunt. Bei gewöhnlichem Luftdruck verkohlt er, ohne ins Sieden zu kommen. Er ist optisch völlig inactiv und bleibt es auch bei der Behandlung mit Hefe oder verdünnten Säuren. Fehling'sche Lösung reducirt er nicht, wohl aber ammoniakalisches Silbernitrat. Unter seinen Reductionsproducten findet sich Phenol, bei seiner Oxydation entsteht u. A. auch Tetraoxychinon. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 326.*)

Die Asche von Apfelwein enthält nach Lechartier 80—92 Procent wasserlösliche Salze, welche beinahe ausschliesslich Kaliumsalze sind, deren Menge nie unter 50 Proc. der Gesammtasche beträgt. Nur spurweise findet sich in dem löslichen Antheil Natron, Kalk gar nicht. Neben Kohlensäure dominirt darin die Phosphorsäure. Die chemische Bodenbeschaffenheit scheint beinahe ganz einflusslos auf diese Verhältnisse zu sein. Vorhandene Kalksalze bleiben beim Pressen des Apfelmostes zum grössten Theile in den Trestern zurück. Total verschieden von der Zusammensetzung der Asche des Apfelmostes ist diejenige, welche die Asche von Stamm und Blättern des Apfelbaumes zeigt. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et Chim. 1887, T. XV, p. 331.*)

Die Olivenölprobe mit Silbernitrat, welche von Bechi ermittelt und publicirt, so viele Anfechtungen erfahren musste, hat neuerdings eine Art von amtlicher Sanction erhalten durch einen Bericht, welchen eine ad hoc niedergesetzte Commission des landwirthschaftlichen Comitium in Florenz erstattet hat. Dieser Bericht lautet dahin, dass das Verfahren von Bechi auch nicht ein einziges Mal versagt hat, wenn es genau vorschriftsmässig angewendet zum Nachweis von Baumwollsamenöl in Olivenöl benutzt wurde. Das von Bechi selbst etwas modificirte und in dieser Form für geradezu unfehlbar gehaltene Verfahren besteht bekanntlich darin, dass man 10 ccm des zu untersuchenden Oeles mit 1 ccm einer Lösung von 1 g Silbernitrat in 200 ccm 96 procentigem Alkohol und 20 ccm Aether, sowie mit 8—10 ccm einer Mischung von 85 Th. Amylalkohol und 15 Th. Repsöl kräftig durchschüttelt und 5—10 Minuten im Wasserbade von 100° erhitzt, wobei keine Dunkelfärbung eintreten darf. Die Commission lehnt im Voraus jede Ersetzung dieses durchaus zweckentsprechenden Verfahrens durch ein anderes ab. (*L'Orosi, 1887, Febbraio, p. 37.*)

Zur Olivenölprüfung hat Levallois interessante Beiträge geliefert insofern, als er nur mit selbstgepressten Oelen operirt hat und zwar in grosser Anzahl. Er stellte fest, dass das specifische Gewicht reinen Oeles nur innerhalb der Zahlen 0,9167 und 0,9177 bei 15° schwankt. Jede weitere Abweichung bedeutet einen fremden Zusatz. Ferner wurden vortreffliche Anhaltspunkte gewonnen durch Benutzung der Brommethode. Man verseift das Oel mit alkoholischer Kalilauge, setzt einen kleinen Salzsäureüberschuss und dann so lange von einem möglichst concentrirten Bromwasser, dessen Titer man durch arsenige Säure bestimmt hat, hinzu, bis leichte Gelbfärbung eintritt. Er verbraucht dazu je 1 g, Olivenöl 0,512—0,522 g, Baumwollsamenöl 0,645 g, Sesamöl 0,695 g, Erdnussöl 0,530 g, Mohnöl 0,835 g, Colzaöl 0,640 g, Leindotteröl 0,817 g und Leinöl 1,000 g, Brom. Ein Zweifel könnte also nur bei Erdnussöl obwalten und dieser lässt sich sehr leicht beheben, da die 2proc. Lösung seiner Seife in Alkohol bei 15° erstarrt, was Olivenölseife bekanntlich nicht thut. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 333.*)

Die Behandlung von Reben gegen und bei Pilzerkrankungen durch Besprengung mit Kupferpräparaten soll nach Millardet und Guyon ihre günstigen Erfolge direct der Aufnahme und Fixirung von Kupfer durch die Cuticula verdanken. Letztere hält das Kupfer mit sehr grosser Energie fest und in Folge dessen können eindringende Keime der Peronospora nicht zur Entwicklung gelangen, sondern sterben ab, sowie die schon darin vorhandenen bei nachfolgender Behandlung der Pflanze mit den Kupfer enthaltenden Mischungen durch die Resorption des letzteren zu Grunde gehen. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 321.*)

Einige Farbenreactionen von Arsen-, Vanadin- und verwandten Säuren. — Mit Hülfe von nachstehenden Tabellen über Farbenreactionen, welche die betreffenden Säuren mit organischen Verbindungen geben, glaubt Lévy erstere nachweisen zu können.

Reagens.	Färbung mit Arsensäure.	Vanadinsäure. Ohne Wasser.	Vanadinsäure. Mit Wasser.
Morphin	—	—	Roth, dann grün
Codeïn	—	Blassgrau	Violette Fällung
Phenol	—	Sepia	Sepia
Thymol	Sepia	Gelblich	Rosa
Naphtol α	Grün	Grün	Hellgrün
Naphtol β	Braun	Grün	Hellgrün
Resorcin	Sepia	Schwarzgrün	Violett
Hydrochinon	Gelblich	Grüngelb	Grün
Brenzcatechin	Graugrün	Schwarzgrün	Grün
Pyrogallol	Braun	Sepia	Rosa
Salicylsäure	—	—	Grün
Metaoxybenzoësäure	—	—	Rosa
Gallussäure	—	—	Grünlich.

Molybdänsäure giebt nur mit einigen der vorgenannten Reagentien Farbenreactionen: Morphin wird rosa, Resorcin sepia, Codeïn und die Naphtole grün, doch genügen diese Reactionen zur Unterscheidung.

Phosphorige, Wolfram- und Borsäure rufen keine Färbungen hervor, dagegen wieder die nachstehenden:

Reagens.	Färbungen mit Wismuthoxyd. Ohne Wasser.	Wismuthoxyd. Mit Wasser.	Antimonoxyd und ArsenigerSäure.
Morphin	Schwach Rosa	—	—
Codeïn	Schwach Rosa	—	Helllila mit As^2O^3
Phenol	—	Rosa	Sehr hell Rosa
Thymol	—	Rosa	Fleischfarbe
Naphtol α	—	—	Grün
Naphtol β	—	—	Gelb
Resorcin	—	Orange	Sepia
Hydrochinon	—	—	—
Brenzcatechin	Grünlich	Dunkelgrün	Fleischfarben
Salicylsäure	Schwarzgrün	—	Fleischfarben
Deren Isomere	—	—	—

Aus vorstehender Tabelle erhellt unter Anderem, dass die Arseniate von den Arseniten durch die mit Brenzcatechin eintretende Farbenreaction unterschieden werden können. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 305.*)

Die physiologische Wirkung des Methylal ist von Mairet und Combemale studirt worden. Dasselbe, ein durch Einwirkung von Kalihydrat auf Formäthylal erhaltenes Acetal, ist eine sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von ätherartigem Geruche und einem spec. Gew. von 0,8551. Wenngleich in grossen Gaben das Leben gefährdend, so ist doch, wenn die Dosis von 0,25 g pro Kilo Körpergewicht nicht überschritten wird, seine einzige Wirkung der Schlaf und zwar ein solcher ohne lästige Erscheinungen nach dem Wiedererwachen. Seine relative Unschädlichkeit beruht auf der Schnelligkeit, mit welcher das Methylal wieder aus dem Organismus ausgeschieden wird, also auf völligem Fehlen cumulativer Wirkung. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 337.*)

Die Narceïnwirkung soll nach Laborde bis jetzt besonders häufig aus dem Grunde eine unzuverlässige gewesen sein, weil das Narceïn des Handels vielfach erhebliche Mengen von Morphin und Codeïn enthalte. Operirt man mit reinem Narceïn, welches angeblich von Duquesnel in

bester Qualität und höchstens Spuren von Laudanin mit sich führend, geliefert werde, so kann mit 0,01 g eines solchen Präparats bei einem 15 Kilo schweren Hunde ein dreistündiger ruhiger Schlaf ohne nachherige Beeinträchtigung des Appetits erzielt werden. Die Hälfte dieser Menge sicherte an Tussis convulsiva (Keuchhusten) leidende Kinder für die Dauer einer Nacht vor jedem Anfall. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 346.*)

Dr. *G. V.*

Wismuthoxyjodid. — Frank Moerk behauptet, dass das bisher in der Medicin zur Anwendung gelangte Wismuthoxyjodid gar kein Oxyjodid sei, sondern entsprechend der Formel $BiONO^3(BiOJ)^2$ aus 29,14 % Subnitrat und 70,86 % Oxyjodid bestehe. Verf. hat gefunden, dass man diese Verbindung am einfachsten darstellt durch halbstündiges Kochen von

Jodkalium	4,0
Wismuthsubnitrat	10,0
Wasser	50,0

ohne Säurezusatz. Der ziegelrothe Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Die Umsetzung geht vor sich nach der Gleichung

$$3BiONO^3 + 2KJ = BiONO^3(BiOJ)^2 + 2KNO^3.$$

Ein reines BiOJ erhielt Verf. durch Eintragen von $(BiO)^2CO^3$ in heisse, mit Wasser verdünnte Jodwasserstoffsäure. Die Reaction ist beendet, sobald die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit gelb zu werden beginnt. Den chemischen Vorgang veranschaulicht folgende Gleichung:

$$(BiO)^2CO^3 + 6HJ = 2BiJ^3 + 3H^2O + CO^2$$

$$BiJ^3 + (BiO)^2CO^3 = 3BiOJ + CO^2.$$

Das reine BiOJ soll eine kupferrothe bis chocoladenbraune Farbe haben. (*Am. Journ. Pharm. März 1887.*)

Hydrargyrum oxydatum flavum. — Hawkins macht darauf aufmerksam, dass ein absolut reines gelbes Quecksilberoxyd im Handel schwer zu erhalten sei. Von 7 untersuchten Handelssorten erwies sich keine einzige als völlig flüchtig bei beginnender Rothgluth. Stets blieb ein Rückstand von Chlornatrium, welches in 3 Fällen noch geringe Mengen Kaliumsalz und je einmal Spuren von Eisen und Magnesia enthielt. Ebensowenig entsprachen die untersuchten Proben hinsichtlich der vorgeschriebenen Löslichkeit in verdünnter HCl und HNO^3 den Anforderungen der Pharmacopöen. Immer blieb ein grösserer oder geringerer Rückstand, welcher sich bei näherer Untersuchung als Calomel erwies, ungelöst zurück. Die Entstehung des Calomel ist auf einen Gehalt des untersuchten Oxydes an Oxydul zurückzuführen, welches sich mit Salzsäure direct, mit dem Chlor des gleichzeitig als Verunreinigung vorhandenen NaCl durch Vermittelung der Salpetersäure zu Hg^2Cl^2 verbindet. Ob das Oxydul während der Aufbewahrung im Hydrargyrum oxydatum flavum, welches ja bekanntlich durch das Sonnenlicht leicht eine Reduction erleidet, entstanden ist, oder ob sich dasselbe aus einem Oxydulsalzgehalt des zur Darstellung herangezogenen Sublimats herleitet, lässt Verfasser unentschieden. Höchst wahrscheinlich ist beides der Fall. (*Am. Journ. Pharm. März 1887.*)

Die Bestimmung des Morphins in der Opiumtinctur. — Bekanntlich verursacht die aus dem Opium in die Tinct. Opii mit übergegangene harzige Substanz bei der Prüfung genannten Präparates auf seinen Morphingehalt mancherlei Unannehmlichkeiten. Charles Bullock entledigt sich dieses Hindernisses auf folgende Weise: Die Tinctur wird im Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur auf $^1/_4$ seines Volumens eingedampft, unter Umrühren mit Kaolin bis zur pastenförmigen Consistenz versetzt, Wasser zugefügt, dass eine homogene Mixtur entsteht und diese auf ein befeuchtetes Filter gebracht. Nachdem das Filtrat bei Seite gestellt ist, wird so lange nachgewaschen, bis der farblose Ablauf nicht mehr bitter schmeckt. Die eingedampfte Waschflüssigkeit wird mit dem ersten Filtrat vereinigt und

nach dem Squibb'schen Verfahren quantitativ auf Morphin geprüft. Bei den vielfach erzielten günstigen Resultaten, deren sich das Kaolin als Klärungsmittel bisher zu erfreuen gehabt hat, ist die glückliche Anwendung desselben speciell bei der Morphinbestimmung in der Opiumtinctur nicht unwahrscheinlich. (*Am. Journal. Pharm. März 1887.*)

Ueber eine neue krystallinische Säure im pathologischen Harn, welche Fehling'sche Lösung noch stärker reducirt als Traubenzucker, berichtet John Marshall. Die Glycosursäure — so heisst der neue Körper — krystallisirt im annähernd reinen Zustande in undurchsichtigen tetragonalen Prismen, welche bei 140° schmelzen, sich in Wasser, Weingeist und Aether leicht, in Chloroform schwieriger, in Benzol, Toluol und Petroläther gar nicht lösen. Dargestellt wird die Säure, indem man den Harn mit dem halben Volumen Bleiessig behandelt, den entstehenden Niederschlag, nachdem derselbe mit 45procentigem Alkohol ausgewaschen ist, in warmen Wasser suspendirt, vermittelst H^2S entbleit, das gekochte Filtrat mit überschüssigem Bleicarbonat versetzt, nochmals kocht, filtrirt und zur Krystallisation verdampft. Das auskrystallisirte Bleisalz wird mit 45procentigem Alkohol abgewaschen, in Wasser gelöst, vermittelst H^2S zersetzt, die nochmals aufgekochte, dann filtrirte Flüssigkeit bei 70° zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aether ausgezogen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die so erhaltenen Krystalle sind noch sehr unrein und müssen durch häufiges Umkrystallisiren aus Aether, wasserhaltigen Aether und zuletzt aus heissem Wasser gereinigt werden. — Die Glycosursäure enthält weder O noch N, wird von Thierkohle völlig absorbirt, giebt mit Picrinsäure keine, mit Aetznatron eine braune Farbenreaction, Bismuthsalz in der Böttger'schen Probe erfährt keine Reduction, wohl aber Fehling'sche Lösung sowie Silbernitrat. Gährungserscheinungen wurden nicht beobachtet, ebensowenig eine Wirkung der wässerigen Lösung auf polarisirtes Licht. Neutrale verdünnte Ferrichloridlösung bewirkt eine blaue, bald wieder verschwindende Farbenreaction. Hiernach wäre die neue Säure den Derivaten des Phenols einzureihen. Eine charakteristische, der Murexidreaction ähnliche Reaction kann man beobachten, wenn man die ätherische Lösung bei 60° verdampft. Dieselbe nimmt alsbald eine weinrothe Färbung an, welche sich auch den anschiessenden Krystallen mittheilt, beim Auflösen der letzteren in Wasser aber wieder verschwindet. (*Am. Journ. Pharm. März 1887.*)

Pepperette (Poivrette). — Die in Nordamerika schwunghaft betriebene Pfefferfälschung hat sich nunmehr auch der gemahlenen Olivenkerne bemächtigt, welche bereits in der alten Welt unter der Bezeichnung Poivrette oder Pepperette eine traurige Berühmtheit erlangt haben. In Frankreich werden auch die Samen von Nigella sativa unter diesem Namen in den Handel gebracht. Während diese Nachricht in einem Referat des Pharm. Journal and Transactions, 26. Febr. 1887, kurz signalisirt wird, macht Verf. desselben darauf aufmerksam, dass ausser der Peperette auch die Steinfrucht von Schinus molle, einer südamerikanischen Anacardiacee, in neuerer Zeit vielfach zur Verfälschung des Pfeffers herangezogen werde.

Die rothen Beeren genannter Pflanze sollen etwas kleiner sein, als das echte Pfefferkorn, auch weniger scharf schmecken, sonst aber diesem sehr ähnlich sein. (*Pharmac. Journ. Transact. 26. Febr. 1887.*) *G. Gr.*

Neue Drogen.

Hydrangea arborescens. — Die in den Vereinigten Staaten unter der volksthümlichen Bezeichnung „Seven Barks“ bekannte, von den Cherokesen gegen Harnblasenstein gebrauchte Pflanze enthält nach C. S. Bondurant ein leicht zersetzliches Glycosid, Hydrangin, welches der alkalischen Lösung opalblaue Fluorescens verleiht, während die saure Lösung nicht fluorescirt. Vom Aesculin, welches himmelblau fluorescirt, unterscheidet sich das Hy-

drangin durch seine Löslichkeit in Aether, seine Unlöslichkeit in Salzsäure, sowie dadurch, dass es weder durch Silbernitrat, noch durch Sublimat oder neutrales essigsaures Blei gefällt wird. In Schwefelsäure und Salpetersäure löst es sich farblos. Eine charakteristische Reaction erhält man, indem man der schwefelsauren Lösung des Hydrangin ein kleines Krystallstück Kali bichrom. zufügt. Sofort tritt eine dunkel purpurrothe Färbung auf, welche alsbald in violett übergeht und auf Zusatz einiger Tropfen Wasser sich in olivengrün verwandelt, um zuletzt ganz und gar zu verschwinden. Das Hydrangin schmilzt bei 235° C. und sublimirt bei etwas höherer Temperatur in farblosen Sternbüscheln ohne sich zu zersetzen. Ausser den gewöhnlicher vorkommenden Pflanzenstoffen fand Verf. noch neben dem Glycosid: fettes, verseifbares Oel, schwefelhaltiges flüchtiges Oel, zwei Harze, rothen in Chloroform löslichen Farbstoff, Saponin, Zucker, Calciumoxalat. Tannin wurde im Gegensatz zu dem Baur'schen Analysenergebniss (Amer. Journ. Pharm. 1881, Aprilheft) nicht gefunden. Die Asche enthielt die schwefelsauren, salzsauren, phosphorsauren, kohlensauren und kieselsauren Verbindungen des Kalks, Eisens, Aluminiums, Magnesiums und des Kaliums. (*Amer. Journ. Pharm. März 1887.*)

Chimaphila umbellata Nutt. Krystallinisches Prinzip in den Blättern. Diese unter der verbreiteteren Linnéischen Bezeichnung Pyrola umbellata auch bei uns bekannte Ericacee enthält nach Beshore in den Blättern ein in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und kalter Essigsäure wenig lösliches krystallinisches Prinzip von der Zusammensetzung: $C^{10}H^{19}O$, welches bei 236° schmilzt und sich so vom Urson, dessen Schmelzpunkt bei 190° liegt, sowie dadurch wesentlich unterscheidet, dass es weder mit Salpetersäure noch mit Schwefelsäure Farbenreactionen giebt und in letzterer nicht verkohlt. Einen zweiten krystallinischen Körper, welcher sich indess in den gebräuchlicheren Solventien als löslich erwies, erhielt Verfasser durch Destillation der Blätter und Stengel. Schon Tairbank (Journ. and Transact. of the Md. Col. of Pharm. März 1860) hatte aus dem Blätterdestillat einen Stoff von krystallinischer Beschaffenheit isolirt, doch ermangelte derselbe jeglicher Farbenreaction mit Schwefelsäure, Schwefelsäure und Kaliumbichromat, Schwefelsäure und Salpetersäure und unterscheidet sich dadurch scharf von dem Beshore'schen Körper. (*Amer. Journ. Pharm. März 1887.*)

G. Gr.

Intoxication durch Sublimat bei dessen Verwendung als Antisepticum ist von Butte in 24 Fällen mit letalem Ausgange constatirt worden als Folge der Waschung von Wunden oder der Ausspülung von Körperhöhlen mit Sublimatlösungen. Die beobachteten Symptome bestanden in heftiger Darmentzündung mit Dysenterie, Erbrechen, Uebelkeit und Albuminurie. Einem Stadium der Schlaflosigkeit folgt Schlummern und Verfall der Kräfte. Speichelfluss und Entzündung der Mundhöhle werden nur höchst selten beobachtet. Bei der Obduction wurde stets die Schleimhaut des Kolon hyperämisch und ulcerirt gefunden, während die Nieren die bei acuter parenchymatöser Nephritis vorkommenden Veränderungen und ausserdem Ablagerungen von Calciumoxalat in den geraden und gewundenen Kanälen zeigten. Besonders beachtenswerth bei diesen Beobachtungen erscheint der ausgesprochene Unterschied zwischen den hier auftretenden Symptomen und jenen, welche die Absorption des Sublimats durch die Verdauungsorgane und durch die Epidermis zu begleiten pflegen. Unter allen Umständen scheint bei der Antisepsis mittelst Sublimat strenge Vorsicht geboten. (*Ann. d'Hyg. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 383.*)

In den Organismus eingeführte Formiate werden nach Gréhant und Quinquaud zum weitaus überwiegenden Theil durch den Harn als solche wieder ausgeschieden. Behufs dieses Nachweises wird der Harn der Versuchsthiere, welche Natriumformiat per os oder subcutan in Lösung zugeführt

erhielten, nach Zusatz von etwa 10 Proc. Schwefelsäure unter der Wasser- oder Quecksilberluftpumpe destillirt, das Destillat mit Alkali neutralisirt, sehr stark eingeengt und dann mit seinem doppelten Volum Schwefelsäure in einem Kolben erhitzt, so lange noch Entwicklung von Gas stattfindet, welches man durch Kalilauge von Kohlensäure befreit, in einer graduirten Röhre auffängt und von einer salzsauren Lösung von Kupferchlorür absorbiren lässt. Die hierbei verschwindende Gasmenge wird als Kohlenoxyd betrachtet und hieraus nach bekannter Formel die vorhanden gewesene Ameisensäure berechnet. Die letzten Mengen der Formiate werden erst nach einigen Tagen, die Hauptmengen innerhalb der ersten 24 Stunden durch den Harn abgeschieden, im Ganzen etwa 70—80 Procent des eingeführten Gewichts. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 379.*)

Ueber die physiologische und therapeutische Wirkung des Acetanilids (Antifebrin) hat Weil Studien gemacht. Hiernach wirkt dasselbe hauptsächlich auf das Nervensystem, nach kurzem Excitationsstadium zur Anaesthesie und zum Collaps führend, natürlich nur bei übermässigen Gaben. Der Blutdruck wird erhöht, die centrale und peripherische Temperatur sinkt. Das Oxyhämoglobin des Bluts wird in Metahämoglobin übergeführt.

Die sich aus diesem physiologischen Effect für die Therapie ergebenden Schlüsse sind in Uebereinstimmung mit den gemachten Erfahrungen, denn nicht nur als Antipyreticum, sondern auch bei krankhafter Reizbarkeit und Epilepsie leistet das Acetanilid gute Dienste. Bei längerem Gebrauch findet vollständige Angewöhnung des Mittels statt. Die Diurese wird durch dasselbe mitunter gar nicht, häufig in negativem, niemals aber in positivem Sinne beeinflusst. (*Bull. gen. thérap. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 418.*)

Die therapeutische Wirkung des Colchicins in ihren Einzelheiten und in ihrem Mechanismus verfolgt zu haben, ist das Verdienst von Mairet und Combemale. Dieselben fanden, dass je nach der Grösse der Gabe eine diuretische oder eine purgirende Wirkung erzielt wird, beides in Folge eines irritirenden und congestiven Effects auf Verdauungskanal und Nieren, welcher rascher und energischer eintritt bei der hypodermatischen, als bei innerlicher Anwendung. Hund und Katze sind ceteris paribus weniger empfindlich gegen Colchicin, als der Mensch. Bei diesem wird Diurese durch eine Gesammtgabe von 0,002—0,003 g, Purgiren durch eine solche von 0,005 g erreicht. Das Colchicin vermehrt die Abscheidung der Harnsäure und bringt sowohl auf den Gelenkflächen, als auch im Knochenmark eigenthümliche Congestionszustände hervor. Eine Menge von 0,005 g Colchicin genügte bei verschiedenen Versuchen, um die in 24 Stunden abgeschiedene Harnsäuremenge von 1,0 g auf 1,6 g zu erhöhen, während gleichzeitig der abgesonderte Harnstoff von 19 g auf 13 g herunterging. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 357.*)

Die Giftigkeit des Colchicins, schon von den verschiedensten und bedeutendsten Forschern studirt, ist neuerdings wieder von Mairet und Combemale untersucht worden. Nach ihnen geht aus dem Symptomencomplex und mikroskopischen Befunde hervor, dass das Colchicin den irritirenden Giften beigezählt werden muss, und seine Wirkung zwar auf alle Organe, ganz vorwiegend jedoch auf den Verdauungskanal und die Nieren sich erstreckt. Die toxische Minimalgabe beträgt beim Hunde im Falle hypodermatischer Application 0,000571 g, bei innerlicher Verwendung 0,00125 g pro Kilo Körpergewicht. Selbstverständlich tritt die Wirkung dort weit schneller ein als hier. Die Wiederentfernung des Colchicins aus dem Organismus erfolgt sehr langsam und hauptsächlich durch die Nieren. Während seiner Wirkung treten Congestionszustände in den Gelenken der Extremitäten, sowie im Knochenmarke auf. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 355.*)

Die Entkupferung pharmaceutischer Extracte kann nach Coudures erreicht werden mittelst Natriumthiosulfat. Man überzeugt sich zunächst

von dem Vorhandensein des Kupfers in der bekannten Weise durch Eintauchen eines blanken Eisenspatels in die Extractlösung und setzt, wenn ein positives Ergebniss erhalten wurde, zu der Lösung des Extracts in seinem doppelten Gewicht Wasser oder 60procentigen Weingeist so lange tropfenweise von einer concentrirten wässerigen oder weingeistigen Lösung von Natriumthiosulfat in gelinder Wärme zu, bis eine abfiltrirte Probe eine eingestellte Eisenklinge nicht mehr verkupfert. Nach dem Absetzen soll dann filtrirt und wieder eingedampft werden. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 365.*)

Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Handbuch der praktischen Pharmacie für Apotheker, Drogisten, Aerzte und Medinalbeamte bearbeitet von Professor Dr. Heinrich Beckurts und Apotheker Dr. Bruno Hirsch. Verlag von Ferd. Enke in Stuttgart. 1887. Zweite Lieferung.

Zwar kann es nicht Aufgabe der Kritik sein, bei grösseren Werken jeder einzelnen erscheinenden Lieferung eine besondere Besprechung angedeihen zu lassen, und es ist dieses auch dem obengenannten Werke gegenüber gar nicht beabsichtigt, allein nachdem von anderer Seite betont worden ist, dass sich auf Grund der vor 6 Wochen erschienenen ersten Lieferung ein bestimmtes Urtheil über das vorliegende Werk noch nicht geben lasse, scheint es doch angezeigt, an dieser Stelle wenigstens über einzelne der weiteren Lieferungen zu berichten. Hierzu bietet die soeben herausgekommene zweite Lieferung besondere Veranlassung, da dieselbe u. A. etwas enthält, was eigentlich in diesem Umfang und in der gebotenen Vollständigkeit kaum zu erwarten war.

Der Abschnitt über „Identitätsbestimmung, Prüfung und Untersuchung der Arzneimittel auf chemischem Wege“ ist nämlich dazu benutzt worden, auf etwa 70 Seiten über qualitative, Gewichts- und Maassanalyse eine vorzügliche Abhandlung zu bringen, welche nicht nur mittelst eines klaren analytischen Ganges Anleitung zum praktischen Arbeiten giebt, sondern durch eine Fülle praktischer Winke und nicht minder durch eine Reihe trefflicher Holzschnitte in den Stand setzt, sich der Methoden und Apparate mit Erfolg zu bedienen. Man wird schwerlich fehl gehen, wenn man gerade in diesem Abschnitt das Werk des seit Jahren die chemisch-pharmaceutischen Arbeiten am Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig leitenden Professor Beckurts erblickt, denn solche Dinge lassen sich eben nur aus der täglichen Erfahrung der Praxis heraus schreiben. Dass dieser Theil des Werkes besonders auch den schon länger der Universität entwachsenen Apothekern hochwillkommen und nützlich sein wird, steht ausser Frage.

In einem nachfolgenden Abschnitt über Gewichtsbestimmungen und Waagen macht sich wieder Hirsch's genaue Kenntniss der Bedürfnisse des Apothekers geltend. Aus dem hier Gebotenen möge nur ein einzelner Gegenstand, eine durch Abbildung erläuterte, nach Art der arretirbaren Tarirwaagen feststehende Milligrammwaage hervorgehoben sein. Dieselbe, für Belastungen bis zu 10 g berechnet, soll als Ersatz der sog. Handwaagen dienen und trägt mittelst eines Handgriffes leicht abnehmbare Waagschalen aus Horn. Damit fällt natürlich die Nothwendigkeit weg, für starkwirkende und riechende Stoffe besondere Waagen zu halten, denn je eine besondere, signirte Waageschale genügt. So giebt es fast auf jeder Seite des Werkes etwas zu lernen.

Dr. *Vulpius.*

Anatomischer Atlas zur Pharmakognosie. 60 Tafeln in Holzschnitt von Dr. A. E. Vogl, k. k. o. ö. Professor der Pharmakologie und Pharma-

kognosie an der Wiener Universität. II.—IV. Heft. Wien u. Leipzig. Urban u. Schwarzenberg 1887.

Unsere bei Anzeige der I. Lieferung ausgedrückte Hoffnung, das Erscheinen der übrigen möge nicht zu lange auf sich warten lassen, ist glänzend in Erfüllung gegangen; die übrigen 3 Lieferungen sind nach kurzer Zeit auf einmal erschienen, so dass das Buch mit Titel, Inhaltsverzeichniss etc. jetzt fertig vorliegt und einem Jeden, der an der Anatomie der Drogen ein Interesse nimmt, empfohlen werden kann. Der vorliegende Rest behandelt bis Taf. XXI noch Blätter, woran sich auf Taf. XXII—XXIV Blüthen (Flor. Verbasci, Lavandulae, Cinae) schliessen. Taf. XXV—XXVII giebt die parallel gehenden Untersuchungen des Sternanis und der giftigen Sikkim-Früchte, XXVIII—XXXIV andere Samen und Früchte, darunter auf 2 Taf. Fruct. Papaveris. XXXV—XXXIX enthält Rinden (3 Taf. Chinarinden, 2 Taf. Condurango-). XL—LV Wurzeln und Wurzelstöcke. LVI—LIX Amylum und einige andere pulverige Drogen. LX Paleae Cibotii. Wie der Verf. in der Vorrede sagt, hat er besonders solche Drogen dargestellt, die anderwärts, besonders in Bergs Atlas, nicht oder nicht erschöpfend genug behandelt waren. Diese Bereicherung erstreckt sich, wie schon bei der ersten Lieferung angedeutet, besonders auf die Blätter und Blüthen, doch bieten auch viele der übrigen Tafeln einen erwünschten Zuwachs. Bei andern Tafeln wieder treten durch die stärkere Vergrösserung, bei der die Figuren gezeichnet sind, Einzelnheiten hervor, die die Bergschen Abbildungen nicht zeigten. Die Ausführung der Tafeln ist eine sehr saubere und vortreffliche und gereicht Verfasser, Zeichner und Holzschneider zur Ehre. Jeder Tafel gegenüber befindet sich eine ganz kurze, vielleicht zu kurze, Erklärung und der Hinweis auf den betr. Artikel in des Verf. Commentar zur österreichischen Pharmakopöe. — Als einen Uebelstand möchten wir bezeichnen, dass jede Angabe der benutzten Vergrösserungen fehlt, was besonders bei den zahlreichen Figuren, die der Charakteristik der gepulverten Drogen gewidmet sind, schmerzlich vermisst wird. Ferner wäre es sicher gut gewesen, die Querschnitte durch die Blätter so zu wählen, dass unter allen Umständen eines der stärkeren Gefässbündel, die in ihrem Bau doch oft viel Charakteristisches enthalten, mit zur Darstellung gelangt wäre.

Leider sind einige Unrichtigkeiten vorhanden, von denen die störendsten hervorgehoben seien: so ist mit wenigen Ausnahmen (Fol. Althaeae und Fol. Sennae) die Insertion der Trichome falsch gezeichnet und selbst in den Fällen, wo der Zeichner, wie z. B. bei Fol. Juglandis, offenbar das Richtige gesehen hat, scheint er sich der Entstehung des Trichoms durch Hervorstülpung einer Epidermiszelle u. s. w. nicht bewusst gewesen zu sein, es hat in vielen Fällen den Anschein, als befände sich das Trichom gar nicht in der obersten dargestellten Zellschicht eines mehrschichtigen Schnitts, sondern gehörte eigentlich einer darunter liegenden an. Ferner sind die Oelbehälter von Fol. Aurantii und Jaborandi in Wahrheit nicht mit einer Schicht kleiner Zellen umgeben und schliesslich sieht es aus, als ob die kleinen keulenförmigen Zellen der Kamaladrüsen einen zusammenhängenden Körper bildeten, während ein Zusammenhang doch nur am Grunde besteht.

Solche Ungenauigkeiten sind zu bedauern, doch werden sie von den guten Eigenschaften des Buches aufgewogen. *Hartwich.*

Der Mensch, von Dr. Joh. Ranke. Leipzig 1887. Verlag des Bibliographischen Instituts. 2 Bde. geb. 32 Mark.

Zum ersten Male tritt hier ein umfassendes Werk über Anthropologie und anthropologische Forschung hervor, von Meisterhand geschrieben und mit der bekannten, ausgezeichneten Ausstattung an Druck und Bildwerken des Bibliographischen Institutes. Es ist ein Werk, welches der Belehrung und allgemeinen naturwissenschaftlichen Bildung unendlich reichen Stoff bietet.

Der erste Band bespricht: „Entwickelung, Bau und Leben des menschlichen Körpers“ mit 583 Abbildungen im Text und 24 Aquarelltafeln, letztere betreffen: 1) Furchungsprocess des Kanincheneies, 2) die Entwickelung des Hühnereies, 3) Schematische Längs- und Querschnitte durch den Menschenkörper, 4) Querschnitte der drei Keimblätter und die aus ihnen hervorgehenden Bildungen zu verschiedenen Entwickelungsstadien fortschreitend, 5) Erster Blutkreislauf im Fruchthofe eines Kanincheneies, Entwickelungsstadien des Menschenherzens. 6) Die Entstehung der Eihüllen der menschlichen Frucht, 7) Eine 5 Monate alte menschliche Frucht, 8) Schematische Darstellung des Blutkreislaufes und des Herzens, 9) Das Herz des Menschen, 10) I. Die Herzblutgefässe, II. Schema des Wirbelfaserverlaufes des Herzens, 11) Die Schlagadern des Menschen, 12) Verschiedene Formen von Haargefässnetzen, 13) Die grossen Blutgefässe des Rumpfes, 14) Die Blutgefässe des Armes, 15) Blutkreislauf in der menschlichen Frucht, 16) Mikroskopie des Blutes, 17) Die Lunge des Menschen, 18) Nährwerth der Nahrungsmittel, 19) Das Skelet des Menschen, 20) Die Muskeln des Menschen. 21) Das Gehirn, Rückenmark und Rückenmarksnerven, 22) Das Gehirn des Menschen, 23) Localisation der Gehirnfunctionen, 24) Horizontalschnitt des menschlichen Auges.

Ausser diesen Aquarelltafeln sind noch 583 Abbildungen im Texte vorhanden, durchgehends meisterhaft ausgeführt und Aufschluss gebend, wo derselbe irgend nöthig erscheint. Als Nährwerthtafel ist im verkleinerten Maassstabe diejenige von Alexander Müller wiedergegeben, der Inhalt entspricht der gestellten Aufgabe und erstreckt sich in diesem ersten Bande auf die Entwickelungsgeschichte vom Ei an, verglichen mit derjenigen von Pflanze und Thier, sodann die Fruchtanlage, Gliederung und Formung, natürliche und künstliche Missbildung. Die Organe, Herz und Blut, Verdauung, Ernährung und Nahrungsmittel, Knochengerüst und Muskeln und die Bewegung, Nervensystem, Gehirn und Rückenmark, sowie Sinnesorgane und Sprachwerkzeuge. Diese Inhaltsübersicht mag ergeben, wie erschöpfend und vollständig der Gegenstand behandelt wird, das Studium aber die klare, verständliche Sprache und Auffassung.

Der zweite ebenso grosse Band behandelt die Geschichte, die heutigen und vorgeschichtlichen Menschenrassen und zwar nach folgender Eintheilung: I. Die körperlichen Verschiedenheiten des Menschengeschlechtes. 1) Die äussere Gestalt des Menschen und der menschenähnlichen Affen, 2) Die Körperproportionen des Menschen, 3) Die Körpergrösse und das Körpergewicht, 4) Die Farbe der Haut und der Augen, 5) Die Haare des Menschen, 6) Schädellehre, 7) Die Gruppirung der heutigen Menschenrassen, 8) Anthropologische Rassenbilder, unter diesen werden vorgeführt: Blonde und Brünette in Mitteleuropa, Langköpfe und Kurzköpfe in Mitteleuropa, Japaner, Kalmücken, Samojeden, Grönländische Eskimos, Labrador-Eskimos, Nordamerikanische Indianer, Patagonier, Feuerländer, Zulukaffern, Australier, Papua von Neuguinea, Salomoinsulaner, Neuirländer, Neubrittanier, der wilde Mensch, die Kretins, die Mikrocephalen oder Affenmenschen. Alle diese einzelnen Abschnitte sind auf das Beste illustrirt, mit vergleichenden Bildern versehen, auch besonderer Organe oder der Geräthe u. s. w.

Der II. Theil behandelt die Urrassen in Europa: 1) Diluvium und Urmensch, 2) Die ältesten menschlichen Wohnstätten in Europa, 3) Menschliche Knochenreste aus dem Diluvium, 4) die Hauptculturperioden des vorgeschichtlichen Europa und die Pfahlbauten der Schweiz, 5) Die jüngere Steinzeit in Nord- und Mitteleuropa, 6) Die Bronze- und erste Eisenzeit in Nord- und Mitteleuropa.

Die hier befindlichen Aquarelltafeln und Karten sind: 1) Orang-Utang, 2) Karte der mittleren Körpergrösse der 20jährigen Italiener, 3) Die Haupttypen der Menschheit, 4) Die Vertheilung der Menschenrassen, 5) Sprachenkarte, 6) Die Verbreitung des braunen Typus in Mitteleuropa, 7) Die hauptsächlichsten früheren und heutigen Gletschergebiete der Erde, 8) Mitteleuropa

zur Eiszeit; 9) Die Höhle Hohlefels im schwäbischen Achthale, 10) Ein Pfahlbau der Westschweiz, 11) Waffen, Geräthe und Schmucke der nordischen Bronzezeit, 12) Waffen, Geräthe und Schmucke der Hallstadt-Periode, 13) Das Gürtelblech von Watsch, 14) Waffen, Geräthe und Schmucke der La-Tène-Periode. Ausserdem erläutern wiederum nicht weniger als 408 Abbildungen den Text.

Die Haupttypen der Menschheit sind in einer musterhaften, farbigen Tafel zusammengestellt, wie sie im bibliographischen Institute so vorzüglich geliefert werden, aber auch die Abbildungen der Waffen, Geräthe und Schmucke sind ganz vorzügliche Leistungen der Aquarelle. In diesem zweiten Theile werden nun erschöpfend und stets mit vergleichenden Abbildungen versehen behandelt die Gräber der Alten, Wohnungen, Geräthe der Steinzeit, wie des Bronze- und Eisenzeitalters, die Entwickelung der Waffen der früheren Zeit, kurz Alles das, was gerade die Neuzeit so sehr interessirt und mit vollem Rechte, die Entwickelung der Menschheit, aus den Resten der Vorzeit entnommen.

Es ist das erste, so umfassende Werk über Anthropologie, was den Gegenstand so vollständig wie möglich wiedergiebt, von der Entwickelung des Menschen in der Gestalt und den Organen, wie der Thätigkeit desselben, der Gewohnheiten und Entwickelung in den der schriftlichen Wiedergabe der Geschichte noch fernen Zeiten.

Menschen- wie Thierrassen findet man verglichen, die vormenschlichen, hier besonders wichtigen Thiere in Skelet oder ergänzt wiedergegeben, Geräthe, Waffen, Begräbnisseinrichtungen, Höhlen sind in lehrreicher Abbildung, wie äusserst klar geschriebener Erzählung besprochen, so dass Jeder, welcher diesem Studium der Vorzeit der Menschen Interesse widmet, Auskunft in dieser Beziehung findet. Die Abbildungen namentlich gewähren auch die Möglichkeit, neue Funde zu ordnen und die Vorkommnisse von den betreffenden Orten mit anderen zu vergleichen.

Wer sich für diese anthropologischen Studien interessirt, findet hier Auskunft und Belehrung auch für fernere Studien. Druck und Bilder geben dem bekannten bibliographischen Institute das beste Zeugniss, aber diese Leistungen sind ja längst rühmlichst bekannt. Der Preis von 32 Mark für die schön gebundenen grossen Bände ist ein sehr niedriger und empfiehlt sich das Werk dadurch namentlich auch zu Festgeschenken.

Jena. Dr. E. Reichardt.

Zeitschrift für Nahrungsmittel-Untersuchung und Hygiene, herausgegeben und redigirt von Dr. Hans Heger. Die weiter erschienenen Hefte dieser Zeitschrift (es liegen uns Nr. 2 bis 5, Februar bis Mai, vor) rechtfertigen durch ihren Inhalt die von uns bei Besprechung der ersten Nummer gehegten Erwartungen. Die Originalarbeiten über: die Solaninbildung in den Kartoffeln, die Grenzwerthe des spec. Gewichtes der Milch, die Matta (ein im Handel unter diesem Namen vorkommendes Gemisch zur Verfälschung der Gewürze), Untersuchung der Leberwurst, eine Zuckerprobe zur Erkennung einer künstlichen Färbung des Rothweins, den Werth der chemischen und der mikroskopischen Analyse für die Beurtheilung von Nahrungs- und Futtermitteln, die Alkoholbestimmung in weingeistigen Getränken, die Samen von Camelina sativa, die Prüfung der Butter durch das Margarimeter, einen Beitrag zur Fälschung der Gewürze, Wasserfiltration, sind sehr beachtenswerthe und interessante Leistungen, denen sich die in lose Kapitel gefassten „Grundzüge der Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln" ebenbürtig anreihen. Die Referate sind mit Sachkenntniss und Sorgfalt kurz, aber erschöpfend gearbeitet und die statistischen Notizen sowohl, wie die Tagesgeschichte geeignet, jeden Interessenten über das bez. Wissenswerthe auf dem Laufenden zu erhalten. — Die Zeitschrift erscheint am ersten Sonn-

tage jeden Monats in gr. Octav und ist in Bezug auf Druck und Papier sehr gut ausgestattet. Der Abonnementspreis beträgt ganzjährig 3 Gulden, halbjährig 1 Gulden 50 Kr. Mit der Wochenschrift „Pharmaceutische Post“ zusammen kostet dieselbe, durch den Buchhandel bezogen, ganzjährig 8 und halbjährig 4 Gulden. — Wir empfehlen den Herren Collegen, welche einen Werth darauf legen, sich bezüglich der Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen und mikroskopischen Untersuchungen von Nahrungs- und Genussmitteln, Gebrauchsgegenständen und der Hygiene auf dem Laufenden zu erhalten, diese Zeitschrift aufs Wärmste. Jeder Abonnent empfängt, Dank der zweckmässigen Anordnung derselben, mit jedem Jahrgange dieser Zeitschrift zugleich einen Jahresbericht über die auf dem genannten Gebiete zu Tage getretenen Erscheinungen.

Dessau. *Pusch.*

Die Geschichte der Erde von E. A. Rossmässler. IV. Auflage. Vollständig umgearbeitet, mit neuen Illustrationen versehen und auf den Stand des heutigen Wissens gebracht von Dr. Th. Engel. Mit einer geologischen Karte von Deutschland. Stuttgart, Verlag v. Otto Weisert. In circa 6—8 Lieferungen à 50 Pf.

Die neueren wichtigen Entdeckungen auf dem Gebiete der Geologie, die zahlreichen Arbeiten über Entstehung und Bildung der Gebirge, über Vulkane, Erdbeben und dadurch veranlasste Niveaustörungen etc. haben eine vollständige Umarbeitung und Erweiterung dieses, dem wissenschaftlichen Publikum rühmlich bekannten Buches nöthig gemacht. Dieser Aufgabe hat sich Dr. Th. Engel unterzogen, aus Pietät für den verstorbenen Rossmässler, den beliebten naturwissenschaftlichen Schriftsteller, den alten Titel aber beibehalten.

Die erste 48 S. in Octav fassende Lieferung handelt zunächst von der Bedeutung der Geologie und Geognosie, von dem Ursprung unseres Erdkörpers und dessen Erforschung mit Hülfe der Astronomie, Mathematik, Physik und Chemie, Kapitel III von den Geschichtsquellen der Erdgeschichte. Der Uebergang der Erde aus dem Zustande eines Gasballes in den eines zuerst feurig-flüssigen, dann starren Körpers wird nach den noch jetzt geltenden Naturgesetzen und Erscheinungen wissenschaftlich erörtert und dabei der Aufbau der Gebirge, wie die Schichtungen der Gesteine in der Tiefe besprochen. Unter IV wird das gegenwärtige Aussehen der Erdoberfläche betrachtet, daraus ein Maasstab für das Einstmalige festzustellen und durch beigebene Illustrationen zu veranschaulichen gesucht. Die Umgestaltung derselben in der Gegenwart durch die Gewalt des Wassers im flüssigen Zustande — Regenfluthen, Flüsse, Meere —, im festen als Eis, als Gletscher und Lawinen, sei es in Folge mechanischer Kraft oder chemischer Einwirkung, bildet den Inhalt des letzten Kapitels der ersten Lieferung. Soweit nach dieser ein Urtheil gestattet, verdient das Buch auch unter der neuen Leitung eine warme Empfehlung; es ist überall dem Stande des heutigen Wissens Rechnung getragen, die Sprache allgemein verständlich und anregend und ihm eine gleich freundliche Aufnahme im Publikum zu wünschen, als sie den vorhergehenden Auflagen zu Theil geworden.

Jena. *Bertram.*

Gaea, Natur und Leben, Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse etc. Herausgegeben von Dr. Hermann Klein. 23. Jahrgang.

Die vorliegenden Hefte Nr. 5 und 6 schliessen sich den vorhergehenden bezüglich ihres interessanten und gediegenen Inhaltes an und kann ich mich darauf beschränken, auf denselben kurz hinzuweisen. Durch beide zieht sich eine Abhandlung: „ältere und neuere Anschauungen über Vulkane und Erdbeben mit Rücksicht auf Gebirgsbildung“ von Dr. Karl Schwippel. Verfasser

berichtet, dass, abgesehen von dem grossen Ausbruch des Vesuv im Jahre 79 n. Chr., der die Städte: Pompeji, Herculanum und Stabiä verschüttete, nur spärliche Nachrichten über Ausbrüche von Vulkanen und Erdbeben aus früheren Zeiten auf uns gekommen, dass diese sich erst nach dem 15. Jahrhundert mehren, seit die Communicationsmittel sich vermehrt und die Buchdruckerkunst erfunden. Während man sich früher die abenteuerlichsten Ansichten von diesen gewaltigen Naturerscheinungen machte und statt den Ursachen nachzuforschen Zuflucht und Schutz in Tempeln und Kirchen suchte, wurde erst nach dem grossen Erdbeben zu Lissabon der richtige Weg zur Erklärung eingeschlagen unter Zuhülfenahme der Physik und Chemie. In fesselnder Weise werden dann die Theorien, die gegen Ende des 18. Jahrhunderts von den berühmten derzeitigen Geologen — Michell, C. F. d'Inarre, Werner, James, Laplace, Hutton etc. — vorgeführt, der Streit zwischen Neptunisten und Plutonisten berührt und dann die Fortschritte weiter bis in die neueste Zeit verfolgt. Am Schluss wird der Zusammenhang der Gebirgsbildung mit vulkanischen Eruptionen und Erdbeben erörtert und diese letzteren nach den neuesten Forschungen als die äusserlich wahrnehmbaren Anzeichen grosser Massenbewegungen im Innern der Erde bezeichnet. Anschliessend an diese Abhandlung ist ein Bericht aus den Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt über „durch Erdbeben veranlasste Niveaustörungen" von Th. Albrecht und ebenso eine Besprechung der furchtbaren Katastrophe, welche im Februar dieses Jahres die Küstengebiete Liguriens und der Seealpen heimsuchte, von Dr. H. Klein, zu verzeichnen.

Beiträge zur Statistik der Blitzschläge in Deutschland von Dr. Hellmann, ein Aufsatz über die Höhenlage warmer Quellen und Erklärung bezüglich deren Vorkommens, ein dergleichen über Dolinen von Franz Kraus, Mittheilungen aus dem Bereiche der Photographie etc. bilden den weiteren Inhalt der beiden Hefte. Kurze Mittheilungen über neuere naturwissenschaftliche Beobachtungen und Entdeckungen, litterarische Erzeugnisse bilden wie immer den Schluss.

Jena. *Bertram.*

Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Professor Dr. W. Förster u. s. w. — Erste Abtheilung, 48. Lieferung enthält: Handbuch der Botanik. Achtzehnte Lieferung. — Breslau, Eduard Trewendt, 1886. 128 S. in gr. 8°. —

Vorliegende Lieferung bringt die Fortsetzung von Prof. Dr. O. Drude's ausgezeichneter Arbeit: „Die systematische und geographische Anordnung der Phanerogamen". Der systematische Theil wird mit dem III. Abschnitt: „Das Ordnungssystem der Phanerogamen" zum Abschluss gebracht und der geographische Theil begonnen. Letzterer behandelt in seinem I. Abschnitt einen „Ueberblick über die Entwicklung der Florenreiche in den jüngeren Erdperioden", verbreitet sich in § 1 über die Wanderungsfähigkeit, gegenwärtigen Areale, Ursprungsgebiete der Sippen und geht in § 2 zu den gegenwärtigen Florenreichen und Florengebieten über. Verf. führt bezüglich der Wanderungsfrage eine Stelle aus A. Blytt's klassischer Arbeit („Die Theorie der wechselnden kontinentalen und insularen Klimate", in Engler's botan. Jahrbüchern, Bd. II. pag. 1—50) an, welche wir unseren Lesern hier reproduciren wollen. „Bei einer Menge der selteneren Arten sind die Sprünge in der Verbreitung geradezu Staunen erweckend, denn oft liegen mehrere Breitengrade zwischen den Fundorten derselben Art, ja einzelne arktische Pflanzen sind so selten, dass sie in der ganzen Alten Welt nur an einem einzigen Fundorte getroffen worden sind. Wenn man diese grossen Sprünge in der Ausbreitung der Arten und Artgruppen erklären will, sieht man sich vor die Frage nach der Pflanzenwanderung gestellt. Wandern die Arten in der Regel Schritt für Schritt, oder pflegen sie auf einmal grosse Strecken

zu überspringen? Einzelne Arten können unzweifelhaft ein einzelnes Mal durch Meeresströme, Winde oder Vögel nach fernen Gegenden verführt werden; aber das solchergestalt übersiedelte Samenkorn hat nur sehr geringe Aussicht keimen zu können, da es den Boden schon durch einheimische Pflanzen besetzt findet, welche in Massen von Individuen vorkommen. Die tägliche Erfahrung zeigt ausserdem zur Genüge, dass die schrittweise Wanderung die Regel ist. Wenn wir daher das zerstreute Auftreten nicht einzelner Arten, sondern ganzer Gruppen von Arten („Genossenschaften") an weit von einander entfernt liegenden Orten uns verständlich machen wollen, so hat keine Erklärungsweise grössere Wahrscheinlichkeit für sich als die, dass jene Artgruppen einmal unter begünstigenden klimatischen Verhältnissen über Gegenden ausgebreitet waren, aus welchen sie später verdrängt worden sind, und dass ihre nunmehrige Seltenheit und die Sprünge in ihrer Verbreitung die Folge eines theilweisen Aussterbens sind, welches durch Veränderungen des Klimas veranlasst wurde. Die gegenwärtige Verbreitung der Pflanzen ist somit nicht allein durch das Klima der Gegenwart bedingt, sondern in wesentlicher Beziehung auch eine Folge der wechselnden Ereignisse verschwundener Zeiten." — Um durch ein Beispiel noch näher auf diese Frage einzugehen, verweist Verf. auf die interessante Flora der Faröer-Inseln, welche trotz des milden Klimas doch unverhältnissmässig viel arktische Pflanzen schon vom Fusse der Berge und Klippen an zwischen der gewöhnlichen mitteleuropäischen Flora besitzen. „Hier ist Rhodiola rosea neben Polypodium vulgare gemein, Luzula maxima und spicata; Thalictrum alpinum schon in geringer Meereshöhe, aber vorherrschend von 400 m Höhe an, gemischt mit Dryas octopetala, Salix herbacea, Azalea procumbens, Veronica alpina; und bei 600 m beginnend Papaver nudicaule, Arabis petraea, Sibbaldia procumbens, Silene acaulis und viele Saxifragen." — Das Ueberwiegen dieser hocharktischen Pflanzen, fährt Verf. fort, lässt sich auf die sehr schwach gebliebene Invasion der gewöhnlichen mitteleuropäischen Vegetation zurückführen, welche wahrscheinlich diese Inselgruppe nicht auf neu entstandener Landbrücke erreicht hat; dagegen ist es wahrscheinlich und vom Verf. an anderem Orte ausführlicher auseinandergesetzt, dass gerade über die Faröer hinweg von Island und Grönland aus die arktische Besiedelung Schottlands und Englands in der Eiszeitperiode erfolgt sei. — Diese Citate mögen genügen, um auf die hohe Bedeutung obiger Abhandlung die Freunde der Pflanzengeographie aufmerksam zu machen. —

Erste Abtheilung, 49. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Zoologie, Anthropologie und Ethnologie. Neunzehnte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1886. 128 S. in gr. 8. — Inhalt: Artikel „Landschaf" bis „Lithodina". — In dieser neuen Lieferung begrüssen wir abermals eine Fülle der interessantesten, theils kleineren, theils grösseren Aufsätze, welche diesmal vorzugsweise dem Zoologen eine reiche Fundgrube darbieten. Von grösseren Artikeln seien beispielsweise die folgenden hervorgehoben: „Landschnecken", „Laniidae" (Würger, eine Familie der Singvögel), „Laoten" (Völkerstamm in Hinterindien), „Lappen" (die ursprünglichen Bewohner Finnlands), „Larven" (eine anatomisch hochinteressante Abhandlung!), „Larynx" (Kehlkopf), „Leben", „Lebensbedingungen", „Lebenserscheinungen", „Lebenskraft", „Lebensreize", „Leber", „Leitungsfähigkeit", „Lepus", „Lesghier" (ein südrussischer Völkerstamm), „Leuchten der Thiere", „Limax" (Wegschnecke), „Linse" (des Auges), „Lippen", „Litauer", u. s. w. —

Zweite Abtheilung, 37. und 38. Lieferung, enthalten: Handwörterbuch der Chemie. Achtzehnte und neunzehnte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1886. Je 128 S. in gr. 8. — Wie die früheren Lieferungen dieses trefflichen Handwörterbuchs, so beschenken uns auch die beiden neuen mit einer Reihe von Abhandlungen in erschöpfender, monographischer Bearbeitung, nämlich den folgenden: „Furfurangruppe" (Schluss), „Gährung", „Galle", „Gallium", „Gehirn", „Gerberei", „Gerbsäuren oder Gerbstoffe",

„Germanium“, „Glas“, „Glycerin“, „Glycidsäuren“, „Glycocoll“, „Glycoside“. Von weitgehendstem Interesse dürften unter diesen Abhandlungen wohl die folgenden sein: „Glycoside“ von Prof. Oscar Jacobsen, von welcher die Verlagsbuchhandlung gleichzeitig eine Separatausgabe vorbereitet, „Gährung“ von B. Tollens und „Glas“ von C. Engler und H. Kast, die beiden letzteren Aufsätze sind mit schönen Abbildungen geschmückt. Was über das neu entdeckte „Germanium“ gesagt ist, aus der Feder des Herausgebers Ladenburg, lässt sich in den Rahmen dieses Referats noch einfügen. — „Germanium ist der Name eines kürzlich von Winkler (Ber. chem. Ges. 1886, p. 210) entdeckten, nicht metallischen Elementes. Dasselbe findet sich in kleiner Menge (6—7 Proc.) in einem silberreichen Erz in Freiberg, dem Argyrodit. Das Element, das aus seinem Oxyd oder Sulfid durch Wasserstoff abgeschieden werden kann, besitzt ein dem Arsen ähnliches Aussehen, ist aber erst bei starker Rothgluth flüchtig. Es bildet ein weisses Sulfid, das in Schwefelammonium und in Ammoniak leicht löslich ist und durch Salpetersäure oder beim Erhitzen im Luftstrom in ein weisses, schwer flüchtiges, in Kali lösliches Oxyd verwandelt wird. Das Germaniumchlorid ist leichter flüchtig als Antimonchlorid. Den neuesten Mittheilungen zu Folge (Compt. rend. 102, p. 1291) steht das Germanium in seinen Eigenschaften zwischen Silicium und Zinn und stellt Mendelejeff's Ekasilicium dar. Nach Winkler besitzt es ein Atomgewicht von 72,75, während Lecoq de Boisbaudran, der das Spectrum desselben untersucht und zwei glänzende Linien, eine blaue und eine violette darin gefunden hat, aus der Vergleichung der Wellenlänge dieser Linien mit denen von Silicium und Zinn das Atomgewicht zu 72,27 berechnet.“ —

So können wir nur mit hoher Befriedigung auf den Inhalt auch dieser vier neuen Lieferungen der Encyklopädie der Naturwissenschaften zurückblicken und dem grossartigen Werke ein rüstiges Fortschreiten und die weiteste Verbreitung von Neuem wünschen. *A. Geheeb.*

Anleitung zur Darstellung organischer Präparate von Dr. S. Levy, Privatdocent der Chemie an der Universität Genf. Mit 40 in den Text gedruckten Holzschnitten. Stuttgart. Verlag von Ferdinand Enke. 1887.

Verfasser giebt hier auf ca. 160 Seiten eine Reihe von Darstellungsvorschriften zu 100 organischen Präparaten, wobei die Auswahl so getroffen ist, dass alle wichtigeren Klassen von Verbindungen durch ein oder mehrere Beispiele berücksichtigt worden sind. Die Vorschriften sind klar und leicht verständlich abgefasst und, wo nöthig oder doch des besseren Verständnisses halber wünschenswerth, durch gute Illustrationen verdeutlicht, so dass der Laborant auch ohne fremde Anleitung, nur auf das Werkchen als Leitfaden gestützt, sich zu helfen wissen wird. Bei jedem Präparate ist die zur Prüfung desselben nothwendige Charakteristik gegeben und zu Eingang des betreffenden Kapitels die einschlägige Originalliteratur angeführt.

Es ist nicht zu bezweifeln, dass diese Anleitung, welche noch ohne Rivalen ist, sowohl in den Kreisen der Lehrer, als auch der Studirenden eine sehr freundliche Aufnahme finden wird.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium. Von Dr. Richard Anschütz, a. o. Professor der Chemie an der Universität Bonn. Bonn, Hermann Behrendt. 1887.

Anschütz plädirt in dieser kleinen, etwa 30 Seiten umfassenden Broschüre für die Destillation unter vermindertem Drucke, deren Vorzüge zwar bekannt seien, die aber trotzdem im allgemeinen in den Laboratorien nur wenig in Anwendung komme, weil man die Ausführung der Methode für zu umständ-

lich und unbequem halte. Da nun im Bonner Laboratorium in den letzten Jahren die Destillation unter vermindertem Druck sehr häufig angewendet und in ihrer Ausführung, sowie hinsichtlich der Apparate mannigfach vervollkommnet worden ist, giebt Verf. eine zusammenfassende Besprechung der Apparate und des Verfahrens, um darzuthun, dass wegen der Einfachheit der letzteren der allgemeinen Anwendung Hindernisse nicht mehr im Wege stehen. Die durch Illustrationen wiedergegebenen Apparate sind in der Fabrik von C. Gerhardt (Marquart) in Bonn angefertigt. Eine Tabelle enthält die bei 12 mm Druck bestimmten Siedepunkte von 247 organischen Substanzen der aliphatischen und aromatischen Reihe.

Geseke. Dr. *Jehn.*

Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung. Von Dr. Felix Wahnschaffe, Kgl. Landesgeologe und Privatdocent an der Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin. Mit 47 Textabbildungen. Berlin. Verlag von Paul Parey. 1887.

In vorliegendem Werke giebt Verfasser eine Anleitung zur quantitativen Bodenuntersuchung, wie sie dem heutigen Stande der Bodenkunde entspricht. Gestützt auf langjährige, praktische Erfahrung in Bodenanalysen hat er die Auswahl der in das Werk aufgenommenen Methoden so getroffen, dass nur solche berücksichtigt werden, welche wissenschaftlich brauchbare Resultate liefern und dabei nicht allzu schwierig in der Ausführung sind.

In der Einleitung giebt Wahnschaffe zunächst eine Definition, was er unter „Boden“ versteht und zwar dahin, dass als „Boden“ die oberste lockere und zum Theil erdige Schicht unserer Erdrinde zu verstehen ist, soweit dieselbe im Stande ist, eine Vegetation, sei dieselbe auch noch so kümmerlich, zu tragen. Daran anschliessend werden dann auch die Begriffe: Ackerboden, Ackererde, Ackerkrume, Oberkrume und Ackergrund zweckmässig erklärt, eine Klassifikation des Bodens gegeben, die Entstehung desselben und der Zweck der Bodenuntersuchung auseinandergesetzt. Dann wendet sich der Verfasser zu der Hauptaufgabe der Anleitung, zur systematischen Bodenuntersuchung, die in fünf Hauptabschnitten aufs eingehendste abgehandelt wird. Es seien hier nur erwähnt die Bestimmung der Pflanzennährstoffe in Bodenauszügen, wobei als Extractionsmittel Wasser, kohlensäurehaltiges Wasser, kalte conc. Salzsäure und kochende conc. Salzsäure dienen, und die Bestimmung der für das Wachsthum der Pflanzen schädlichen Stoffe des Bodens, als welche freie Humussäure, der Kochsalzgehalt des Bodens — ein Gehalt des Bodens von mehr als 0,1 Proc. Kochsalz macht denselben völlig unfruchtbar —, sowie der Gehalt an Eisenvitriol, freier Schwefelsäure und Schwefeleisen berücksichtigt werden.

Mit der Ausführung der allgemeinen Grundsätze, welche bei der Bodenanalyse zu beachten sind, und einigen Tabellen endigt das Werk, dessen Druck und äussere Ausstattung durchaus gediegen ist.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlich geordnete Mittheilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Literatur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen. 1886. Erstes Halbjahr. Erste Hälfte. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin 1887, R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Anzeigen.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. Juli. [2]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 14. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 14.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

Ausgegeben den 30. Juli.

C. Bücherschau.

Anzeigen.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 14. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Ueber den anatomischen Bau des Cacaosamens.

Von A. Tschirch.

Der Cacaosame ist eines derjenigen Objecte, welches ausserordentlich oft anatomisch untersucht, beschrieben und abgebildet worden ist. Nichtsdestoweniger ist auch nicht eine der Beschreibungen durchgängig richtig, ja es sind sogar in wesentlichen Punkten unzutreffende Angaben gemacht worden. Es verlohnt sich daher wohl der Mühe, durch eine kurze Darstellung des wahren Sachverhaltes die anatomischen Verhältnisse richtig zu stellen.[1]

Dem Cacaosamen haftet stets eine mehr oder weniger dicke Schicht des Fruchtmusses aussen an. Dieses Fruchtmuss besteht aus sehr dünnwandigen, 16 — 32 mik. breiten, stark tangential gestreckten, in der Flächenansicht daher schlauchförmig erscheinenden Zellen[2], die durch weite Luftlücken von einander getrennt sind (Fig. 1) und nur nach Innen, gegen die Samenschale zu, etwas dichter zusammenschliessen; dort sind sie auch mehr rundlich als langgestreckt und im Querschnitt breiter. Ihre Schlauchgestalt sowie der Umstand, dass sie seitlich entweder gar nicht oder nur auf kurze Strecken zusammenhängen, bedingt die Eigenartigkeit dieses Gewebes: die Zellen sind nämlich wie Pilzhyphen durcheinander geschlungen. Der Inhalt der Zellen besteht aus Schleim und einer geringen Menge einer durch Jod gelb werdenden körnigen Masse (Plasma). Die äussersten Zellen sind meistens

1) Als Untersuchungsmaterial dienten mir mehrere Sorten der Handelswaare und Spiritusmaterial aus dem botan. Museum in Berlin.

2) Möller bildet diese Zellen in seiner Mikroskopie der Nahrungsmittel (Fig. 276 *p*) unrichtig ab.

zerrissen. Auf dem Querschnitt ist daher die Fruchtmussschicht nach Aussen nicht scharf umschrieben. Sie ist eben nur der innerste Theil eines gleichartigen Gewebes. Bei den mir vorliegenden Samen des Handels findet man in dem anhängenden Fruchtmuss stets eine Unzahl von Hefepilzen: Millionen ovaler Saccharomyceszellen erfüllen die ganze peripherische Zone. Es hat dies nichts Auffallendes, da die Cacaosamen bekanntlich meist einem Gährungsprocesse (dem Rotten) unterworfen werden. Bei Alkoholmaterial fand ich diese Saccharomyceten nicht und dürfte ihr **Auftreten** in so grosser Zahl überhaupt einen guten Unterschied gerotteter und ungerotteter Cacaosamen bilden. Im Handel finden sich vorwiegend gerottete.

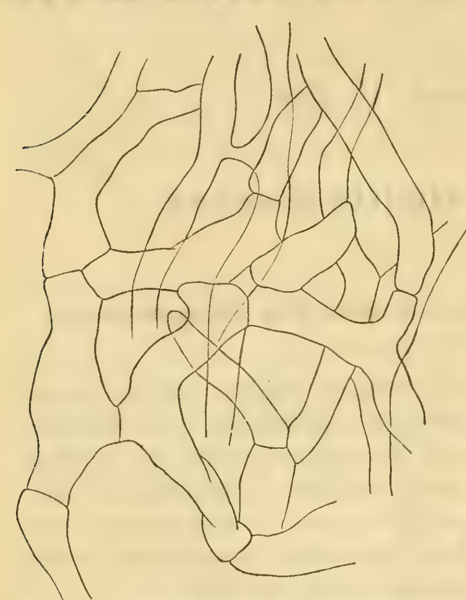


Fig. 1. Zellen aus dem der Samenschale anhängenden Fruchtmuss. Vergr. 350.

Trocknet man die Samen, so trocknen die anhängenden Fruchtmussreste zu einer dünnen, hornartigen, durchsichtigen Schicht zusammen, die dort, wo sie dichter aufliegt, sich mit dem Messer in eckigen Stücken absprengen lässt, doch haftet sie verhältnissmässig fest am trocknen Samen der Handelswaare. Bei Spiritusmaterial lässt sie sich dagegen mit Leichtigkeit abpräpariren.

Wirft man die Samen in Wasser, so schwillt die aufliegende Fruchtmussschicht ausserordentlich an und der ganze Same erscheint in Folge des schleimigen Inhaltes der Fruchtmusszellen von einer dicken, schleimigen Hülle umgeben. Während der trockene Same braun erscheint, da die aufliegende Mussschicht die Farbe der Samenschale durchschimmern lässt, ist der in Wasser liegende weisslich; während der trockene glatt erscheint, ist der befeuchtete schlüpfrig.

Sehr charakteristisch ist die das Fruchtmuss nach Innen zu (gegen den Samen hin) begrenzende Epidermis desselben gestaltet. Während

die Zellen derselben im Querschnitte etwas auffallendes nicht zeigen (Fig. 2 *fe*) — ihre Aussenwand ist wie bei den meisten Epidermiszellen etwas stärker verdickt — ist ihre Flächenansicht sehr charakteristisch (Fig. 3 *fe*). Die Zellen erscheinen hier nämlich sehr stark gestreckt und mit ihren stumpf zugespitzten Enden zwischeneinander eingekeilt.[1] Die sehr dünnen, schwach lichtbrechenden, daher stets dunkel erscheinenden Membranen dieser Zellen sind nicht ganz gleichmässig dick, sondern zeigen auf der Flächenansicht hier und da rundliche Verdickungen (in Fig. 3 nicht dargestellt). Die Flächenansicht, die das charakteristische Bild dieser Epidermiszellen giebt, zeigt auch, dass dieselben trotz ihrer grossen Länge ziemlich schmal sind, auch in ihrer Breite nicht sehr variiren. Ich fand sie etwa 8 — 11 mik. breit. Die ganze Schicht erscheint daher bei schwächerer Vergrösserung in regelmässigen Abständen fein parallel gestrichelt.

Der Same selbst besteht aus der Samenschale und dem Samenkern (Same im engeren Sinne).

Die Samenschale wird zu äusserst von einer einreihigen Epidermis begrenzt, deren Zellen nach Aussen hin stark verdickt sind. Es liegen also die beiden verdickten Seiten der Epidermiszellen des Fruchtmusses und der Samenschale aufeinander (Fig. 2 *fe* u. *se*). Eine organische Verbindung zwischen beiden findet natürlich nicht statt, doch haftet das Fruchtmuss und besonders dessen Innenepidermis ziemlich fest auf der Epidermis der Samenschale. Die Aussenwand der Epidermiszellen der Samenschale ist besonders aussen gelblich bis gelbbräunlich. Die Epidermiszellen selbst sind ziemlich gross. Da die Verdickung der Aussenwand auch an den Seitenwänden der Regel nach noch ein Stück nach Innen keilförmig vorspringt, so erscheinen die Epidermiszellen des Samens in der Flächenansicht meist dickwandig (Fig. 3 *se*) und nur dort sind sie es nicht, wo ein solches Vordringen der Verdickung an den Seitenwänden nicht statthat. In der Flächenansicht erscheinen die Epidermiszellen

---

1) Möller bildet diese Zellen in seiner Mikroskopie der Nahrungsmittel (Fig. 276 *qu*) nicht ganz richtig ab. Auch ist seine Angabe, diese Schicht liege „unter der Oberhaut“ des Samens, falsch. Wie aus Obigem hervorgeht, gehören diese Zellen gar nicht zum Samen, sondern zum Fruchtmuss, liegen also auch nicht unter der Oberhaut des Samens. Auch Schimper (Anleitung z. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussmittel, Fig. 40) verkennt den Sachverhalt.

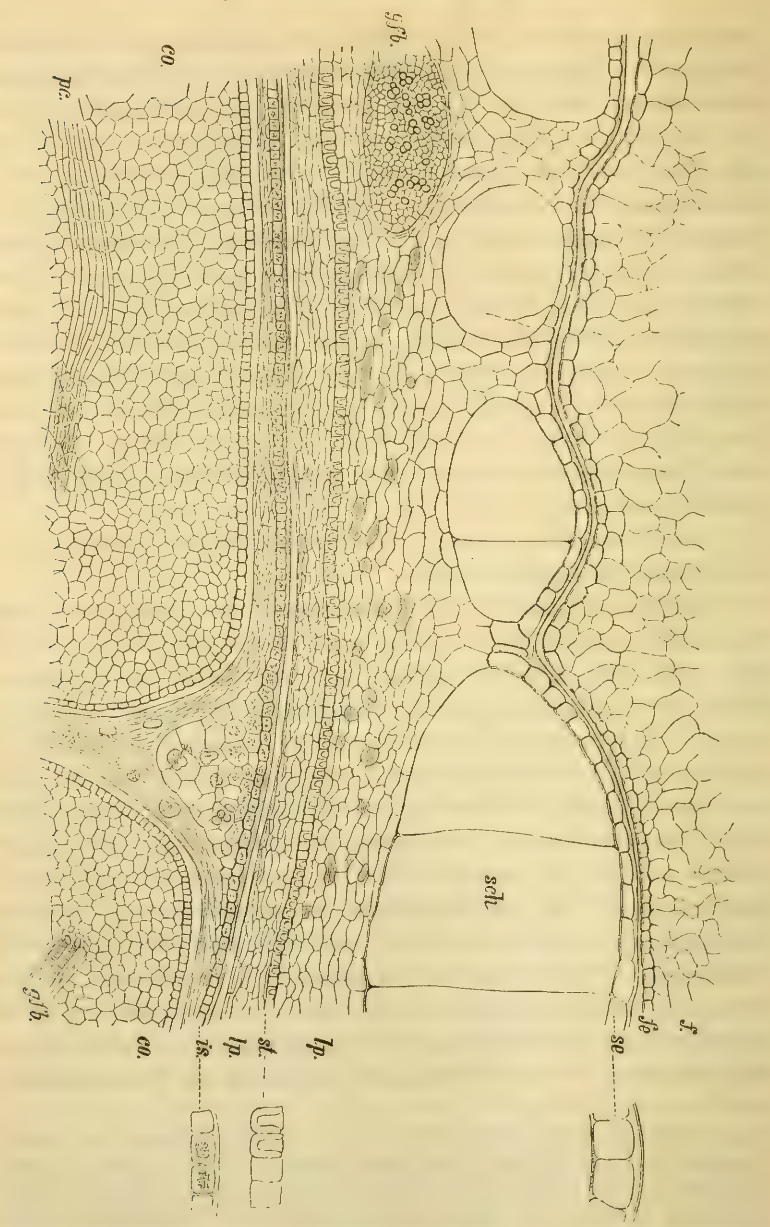


Fig. 2. Querschnitt durch die Samenschale (mit aufliegendem Fruchtmuss) und die äussere Partie des Samenkerns. Vergr. 45.
f Fruchtmuss. *fe* innere Epidermis des Fruchtmusses. *se* Epidermis der Samenschale, *sch* Schleimzellen, *lp* durchlüftetes Parenchym, *gfb* Gefässbündel, *st* Sclereïdenreihe, *is* innere Samenhaut, in der Mitte sich zwischen die Cotyledonen einschiebend, *co* Cotyledonen, *pc* Procambiumstrang.

gestreckt polyëdrisch. Niemals lassen sie zwischen sich dreieckige Intercellularen erkennen,[1] denn Epidermiszellen schliessen bekanntlich seitlich stets lückenlos aneinander (Fig. 3 *se*). Ihre Breite beträgt 30—43 mik.

Führt man durch den äusseren Theil der Samenschale der Droge einen Längsschnitt, so bekommt man also bei der höchsten Einstellung die Zellen des Fruchtmusses (Fig. 1) zu sehen, bei mittlerer Einstellung folgt sodann die Epidermis des Fruchtmusses und unmittelbar darunter die Epidermis der Samenschale.[2] Die beiden Epidermen sind nun in der Weise aufeinander gelagert, dass die Begrenzungslinien der schmalen Epidermiszellen des Fruchtmusses in schiefer Richtung[3] die der Epidermiszellen der Samenschale

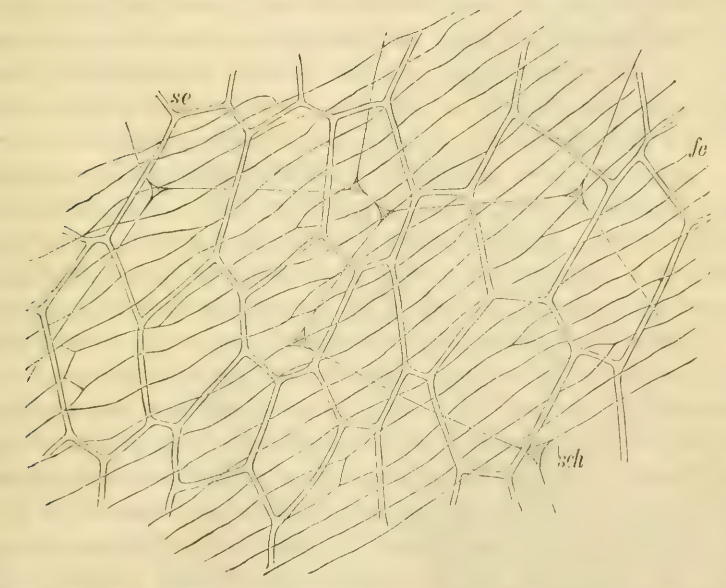


Fig. 3. Die Epidermis der Samenschale und des Fruchtmusses von der Fläche (von aussen) gesehen. Vergr. 200.
fe die oben aufliegende Fruchtmussepidermis, *se* die Epidermis der Samenschale, *sch* die darunter liegenden Schleimzellen.

durchschneiden. Durch diese eigenartige Anordnung wird also ein für diagnostische Zwecke verwendbares Bild erhalten (Fig. 3); nur

1) Möller bildet a. a. O. solche fälschlich ab (Fig. 276 *ep* oben).
2) Die Möllersche Zeichnung (Fig. 276) ist also nicht richtig.
3) Nicht horizontal, wie Möller abbildet.

muss man berücksichtigen, dass bei dem zerstossenen und zermahlenen Samen sich auch häufig das Fruchtmuss von der (mit ihm ja auch nicht organisch verbundenen) Samenschale trennt und alsdann beide Schichten getrennt und nicht übereinander gelagert erscheinen. In der That habe ich bei meinen Untersuchungen über den Eichelcacao [1] wiederholentlich Bilder erhalten, wo die sonst so charakteristische Uebereinanderlagerung sich nicht wahrnehmen liess, wo ich vielmehr nur die Schalenepidermis auffinden konnte. In allen den Fällen wird dies ausnahmslos stattfinden, wo die schlüpferige Aussenschicht (Fruchtmuss) durch Abreiben der eingeweichten Samen entfernt wurde. Einen allzugrossen diagnostischen Werth kann ich also dem sonst so charakteristischen Bilde (Fig. 3) nicht beimessen. Immerhin wird es dort, wo man es findet, einen guten Anhaltspunkt für die Entscheidung der Frage, ob Cacaoschalen einem Cacao beigemengt sind — der Cardinalfrage, um die es sich ja zumeist bei Cacaountersuchungen handelt — abgeben. Wo es nicht auffindbar ist, darf auf Abwesenheit von Schalen jedoch nicht geschlossen werden.

Uebrigens, dies sei hier in Parenthese eingeschaltet, habe ich noch niemals ein Cacaopulver angetroffen, das absolut schalenfrei gewesen wäre. Ausserordentlich geringe, freilich kaum in Betracht kommende, Mengen finden sich z. B. selbst in dem besten Stollwerckschen Cacaopulver, dem z. Z. wohl besten Cacao des Handels.

Unter der Epidermis der Samenschale liegen sehr grosse ovale, etwas tangential gestreckte, auch in der Längsansicht ein wenig gestreckte Schleimzellen [2] (Fig. 2 *sch*). Dieselben erreichen bisweilen eine ganz ausserordentliche Ausdehnung, sind aber im trockenen Samen, in Folge Eintrocknens ihres gelblichen Schleiminhaltes, stark in radialer Richtung zusammengefallen. Sie erscheinen daher erst deutlich, wenn man Wasser zutreten lässt. Alsdann strecken sie sich stark und nehmen, indem der Schleim aufquillt, ihre ursprüngliche Gestalt wieder an. Sie liegen unmittelbar unter der Epidermis und sind von einander durch wenigzellige Lamellen

---

1) Tagebl. d. Berliner Naturforschervers. 1886 und Pharm. Zeit. 1887 Nr. 27.

2) Diese für die Samenschale höchst charakteristischen Zellen hat weder Möller, noch Vogl (Commentar z. österreich. Pharmac. III. Aufl.), noch Schimper erwähnt. Flückiger erwähnt zwar (Pharmakognosie II. Aufl. S. 914) Schleimräume in der Samenschale, deutet dieselben aber als Höhlen, die durch Zerreissen von Zellwänden entstanden sind.

getrennt. Die Zellen dieser Lamellen sind deutlich radial gestreckt. In Folge des Zusammentrocknens der Schleimräume erscheinen ihre Membranen oftmals wellig verbogen. Da sie eine eigene Membran besitzen, so müssen wir sie als Schleimzellen betrachten. Ein Secernirungs-Epithel fehlt ihnen natürlich, dagegen werden sie meistens durch sehr zarte Querwände gekammert (Fig. 2 *sch*). Diese Querwände, die beim raschen Aufquellen der Samenschale oftmals zerreissen,[1] sind es, die man bei Flächenschnitten durch die äusseren Schichten der Samenschale bisweilen als ein zartes, weitmaschiges Netz, mit oftmals verdickten Ecken unmittelbar unter den Epidermiszellen der Samenschale sieht (Fig. 3 *sch*). Die Zellen, welche die Schleimräume an der Seite und Innen begrenzen — aussen läuft nur die Epidermis darüber hinweg — schliessen lückenlos aneinander. Sie sind parenchymatisch und rundlich-isodiametrisch. Weiter nach Innen zu wird das Parenchym aber ganz ausserordentlich lückig (Fig. 2 *lp*). Die schmalen und dünnwandigen, im Querschnitt stark tangential gestreckten, Zellen besitzen eine sternförmige Gestalt und gleichen fast denen der Schwammschicht der Pomeranzenschale (Albedo), sind also von unregelmässig-grossen, meist weiten und rundlichen Interzellularen durchzogen (Fig. 4).[2] Diese Schwammschicht enthält ebenfalls gelblichen Schleim, hie und da ist aber schon hier ein Fetttröpfchen oder eine kleine Fettdruse wahrzunehmen. Die ganze Schicht ist für die Cacaoschale sehr charakteristisch. Auch an gepulvertem Material ist dieses Stern- bez. Schwammparenchym leicht aufzufinden.



Fig. 4. Durchlüftetes Parenchym, von der Fläche gesehen (*lp* in Fig. 2).

1) Dies hat Flückiger offenbar veranlasst, die Schleimhöhlen als lysigenen Ursprungs anzusehen.

2) Möller hat a. a. O. diese Zellen unrichtig abgebildet (Fig. 275 *B. p*).

Weiter nach Innen zu kommt alsdann die Sclereïdenschicht (Fig. 2 *st*).[1] Dieselbe besteht aus sehr kleinen, auch in der Längsrichtung gar nicht oder nur wenig gestreckten Zellen, die an ihrer Aussenwand gar nicht oder nur sehr wenig, an den Seiten und Innen aber stark und gleichmässig verdickt sind.[2] Auf einem Oberflächenschnitte durch diesen Theil der Samenschale fällt die Sclereïdenschicht sofort auf. Die Zellen erscheinen hier isodiametrisch oder wenig gestreckt, allseitig gleichmässig verdickt (Dicke der Wand 3 — 4 mik) und porenfrei (Fig. 5). Sehr charakteristisch für diese, stets einreihige Sclereïdenschicht ist es, dass sie niemals eine gleichartige ist (Fig. 2 u. 5). Die Sclereïden werden vielmehr an vielen Stellen durch im Querschnitt quadratische, in der Flächenansicht isodiametrische, dünnwandige Parenchymzellen unterbrochen. Es sind dies wiederum solche „Durchbrechungsstellen des mechanischen Ringes behufs Herstellung des Saftverkehrs“, wie ich deren schon mehrere anderwärts[3] beschrieben habe. Auf der Flächenansicht sieht man diese Durchbrechungsstellen als vielzellige, unregelmässig umrissene Zellflächen sich zwischen die Sclereïden einschieben (Fig. 5 *b*). Hierdurch kommt wiederum ein für den Flächenschnitt sehr charakterisches Bild zustande, welches

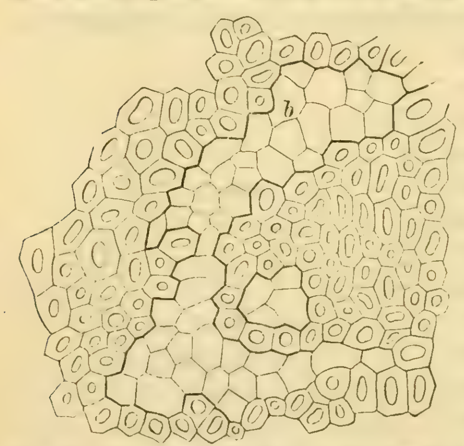


Fig. 5. Steinzellenschicht, von der Fläche gesehen (*st* in Fig. 2). *b* eine Durchbrechungsstelle. Vergr. 110.

---

1) Bezüglich der Bezeichnung Sclereïden verweise auf meine Abhandlung in Pringsheims Jahrbüchern XVI. H. 3 Beiträge z. Kenntniss des mechanischen Gewebesystems der Pflanzen und Ber. d. deutsch. bot. Ges. III. S. 73, wo ich diesen, von Sclerenchym abgeleiteten, Ausdruck auf alle mechanischen Elemente, die nicht Stereïden (Bastzellen), Collenchym oder Libriform sind, anwende. Die s. g. Steinzellen sind die häufigste Form, die die Sclereïden annehmen.

2) Diese Schicht ist bisher stets unrichtig beschrieben worden.

3) Berichte der deutsch. bot. Ges. II. p. XXVII.

diagnostischen Werth besitzt. Allein schon die Sclereïden selbst sind so eigenartig, fallen so leicht in die Augen, dass schon ihre Form einen sehr wesentlichen Anhaltspunkt bei der Beurtheilung der Frage, ob einem Cacao Schalen beigemengt sind oder nicht, bietet. Jedenfalls bieten sie, neben dem Schwammparenchym, das wichtigste Merkmal. Die Breite der Sclereïden ist etwa 10—12 mik., die Länge 10—30 mik.

Innerhalb der durchbrochenen Sclereïdenreihe folgt eine schmalere Schicht eines Parenchyms, das dem oben beschriebenen im Allgemeinen gleicht. Seine Zellen erscheinen jedoch im Querschnitte noch schmäler. Eine als solche charakterisirte Epidermis schliesst die eigentliche Samenschale nach Innen, gegen die Samenhaut hin, nicht ab.

In dem reichdurchlüfteten Schwammparenchym ausserhalb der Sclereïdenreihe liegen grosse, sehr vielzellige Fibrovasalstränge (Fig. 2). Alle Elemente derselben sind sehr klein. Die Gefässe messen nur 5,5—10 mik. im Querdurchmesser, die um die Gefässe herum gelagerten Elemente des Siebtheils sind noch viel schmäler.

Die Gefässe sind fast ausnahmslos Spiralgefässe. In der Längsrichtung verlaufen sie geschlängelt. In der Handelswaare, in der das sehr zartwandige Phloëm meist vollständig oder nahezu vollständig zerrissen ist, liegen die Gefässe in Folge dessen oftmals fast ganz isolirt. Auch lassen sich hier Siebröhren, die bei Spiritusmaterial deutlich hervortreten, nicht mehr unterscheiden. Steinzellen, die Möller als Begleiter der Gefässbündel angiebt und auch abbildet,[1] habe ich niemals darin gefunden.

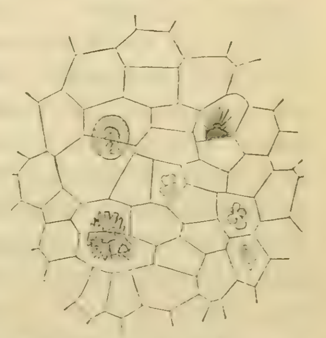


Fig. 6. Aeussere Epidermis der inneren Samenhaut, von der Fläche gesehen (mit Fettsäurekrystallen).

Die innere Samenhaut (Fig. 2 *is*) ist weder mit der Samenschale, noch mit dem Samenkern verwachsen. Sie zerfällt in zwei Schichten. Die äusserste ist eine einreihige Epidermis, die sich continuirlich über die ganze äussere Fläche der Samenhaut hinzieht. Die kleinen, nach Aussen schwach verdickten Zellen bieten in der Flächenansicht ein

1) a. a. O. S. 321 Fig. 275 *B. st.*

charakteristisches Bild (Fig. 6). Sie sind drei- oder auch vier-, bez. vieleckig. Von der Fläche gesehen etwa 8 — 22 mik. breit und 21 — 24 mik. lang. In den meisten dieser Zellen liegt entweder ein oft traubiger Fettballen, oder eine zierliche, meist der Seitenmembran ansitzende Fettsäure-Krystalldruse, oder auch ein einzelner Krystall.

Diese Epidermis ist stets einreihig. Sie besitzt niemals Trichome.[1] Die zweite Schicht der inneren Samenhaut besteht aus sehr dünnwandigen, stark tangential gestreckten, farblosen Zellen, die in mehrfacher Lage über einander liegen und gleichfalls, aber seltener, Fettsäurekrystalle führen (Fig. 2 *is*). Diese Schicht, und diese allein ist es, die sich zwischen die Cotyledonen einfaltet, sie von einander trennend.[2] In Fig. 2 ist eine Stelle gezeichnet, wo die innere Samenhaut eine solche Einfaltung bildet. Aus der Figur ist zugleich ersichtlich, dass an diesen Einfaltungsstellen noch eine dritte, mittlere Schicht, auftritt, die, aus rundlich-polyëdrischen Zellen gebildet, durch besonders grossen Reichthum an Fettsäurekrystallen oder traubigen Fettmassen auffällt.

Die innere Schicht der Samenhaut wird gegen den Samenkern hin nicht von einer als solche charakterisirten Epidermis abgeschlossen (Fig. 2 *is*). Niemals entwickelt sie Trichome.[3]

Der Samenkern selbst besteht aus den beiden dick fleischigen Cotyledonen, die etwas oberhalb der Basis mit dem kurzen, bei der Handelswaare oftmals kantigen und an der Spitze verdickten Würzelchen verwachsen sind. Die Cotyledonen zeigen bekanntlich sehr eigenthümliche Faltungen. Dieselben sind so bizarr, dass man auf succedanen Querschnitten niemals das gleiche Bild erhält. In der Figur 7 habe ich zwei, gewissermaassen typische Bilder dargestellt. Aus denselben ist ersichtlich wie vielfach die Keimblätter sich in einander falten. Alsdann sieht man daraus aber auch, dass die Blätter selbst niemals eine glatte Contur besitzen,

---

1) Möller bildet fälschlich (a. a. O. Fig. 275 *A*) die Mitscherlich'schen Körper auf dieser Epidermis aufsitzend ab.

2) Man erhält daher nur selten das Bild der Samenhaut, das Möller Fig. 275 abbildet.

3) Vogl bildet fälschlich auf ihr aufsitzend die Mitscherlich'schen Körperchen ab (a. a. O. Fig. 92 auf S. 202).

sondern vielmehr mannichfach gewunden und eingekerbt erscheinen und in der Dicke sehr variiren. Die Einkerbungsstellen besonders sind es, wo der trockene Cotyledon leicht zerbricht, denn dieselben sind manchmal so tief, dass sie bis über die Mitte des Blattes reichen. So kommt es denn, dass der trockne Samenkern der Handelswaare beim Zerdrücken in zahlreiche eckige Stücke zerbricht.

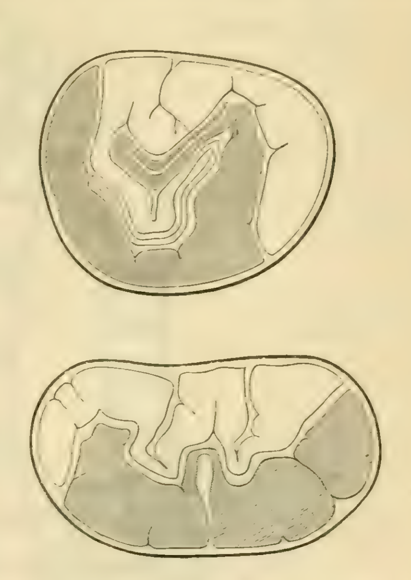


Fig. 7. Schematische Querschnittsbilder, die eigenthümliche Faltung der Cotyledonen nach zwei verschiedenen Typen zeigend.

Die Epidermis der Cotyledonen und der Radicula besteht aus kleinen polyëdrischen Zellen, die stets mit einem dunkelbraun gefärbten Inhalt versehen sind. Durch diese Färbung unterscheiden sie sich etwas von dem inneren Gewebe. Aus diesen Epidermiszellen entstehen an bestimmten Stellen die grossen vielzelligen Haarbildungen, die unter dem Namen Mitscherlich'sche Körperchen bekannt sind (Fig. 8). Dieselben besitzen zwar oft, aber nicht immer einen mehrzelligen Kopf und enthalten in allen Zellen den gleichen braunen körnigen Farbstoff, wie die Epidermiszellen. Da die Basalzelle ihre äussere Theilungswand nicht im Zuge der äusseren Epidermiszellmembranen besitzt, dieselbe vielmehr etwas weiter nach Aussen liegt (Fig. 8*a*), so brechen die Haare an dieser Stelle ausserordentlich leicht ab. In der Droge findet man denn auch in der That nur wenige Mitscherlich'sche Körperchen noch an den Cotyledonen ansitzend, dieselben hängen vielmehr der fettigen Innenschicht der inneren Samenhaut, die sich, wie wir oben sahen, zwischen den Cotyledonen einfaltet, äusserlich an und können auf dieser dann ohne Mühe aufgefunden werden, wenn man dieselbe herauspräparirt. Darauf ist die von allen seitherigen Beob-

achtern[1] irrthümlich aufgestellte Behauptung, dass die Mitscherlich-schen Körperchen Bildungen der Samenhaut seien, zurückzuführen.

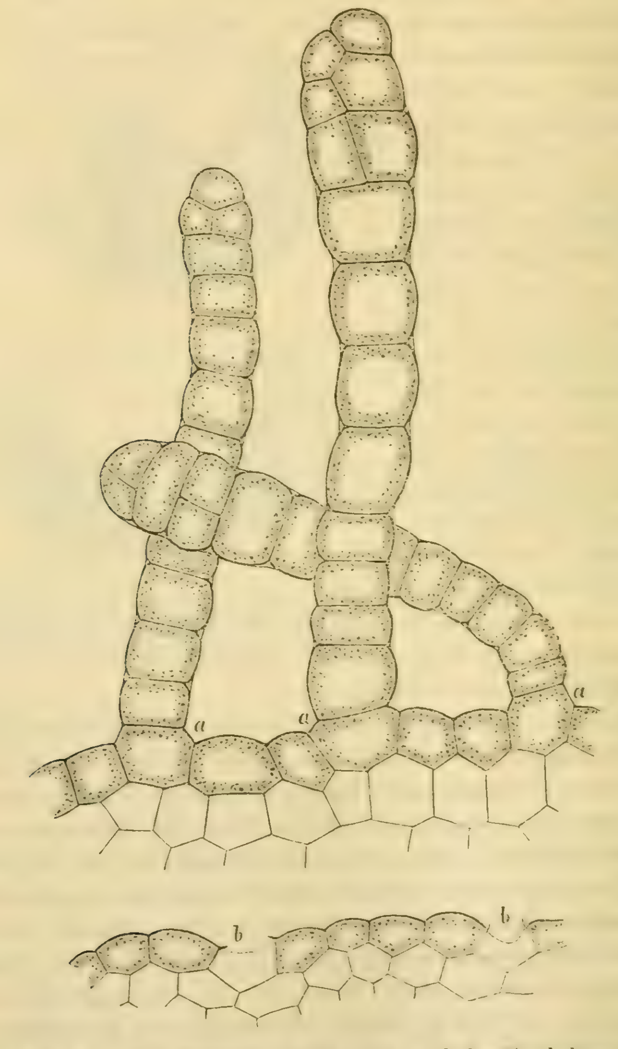


Fig. 8. Die Haarorgane der Radicula und der Cotyledonen (Mitscherlich'sche Körperchen). Vergr. 350.
a Die Stellen, wo die Haare abbrechen. *b* Stellen, wo Haare abgebrochen sind.

---

1) Nur Schimper (Anleitung zur mikrosk. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussmittel S. 54) scheint den Sachverhalt richtig erkannt zu haben.

Uebrigens gelingt es leicht, wenigstens die Ansatzstellen der Trichome auch bei der Droge leicht aufzufinden (Fig. 8 *b*).

Diese eigenthümlichen Haarbildungen finden sich niemals an der äusseren, gegen die Samenschale hin liegenden Begrenzungslinie der Samenlappen, reichlicher schon in den seitlichen Falten und an den Rändern der Einkerbungen, besonders reichlich aber dort, wo in Folge nicht vollständigen Zusammenschlusses der aufeinander liegenden Cotyledonen Raum für ihr Entstehen geboten ist. Daher kommt es denn auch, dass die in einer Cotyledonarhöhle liegende Radicula die meisten Mitscherlich'schen Körperchen trägt. Sie ist oft mit einem ganzen Kranze solcher umgeben.

Das Gewebe der Cotyledonen ist sehr gleichartig (Fig. 2 *co*). Es wird von kleinen, rundlich polyëdrischen Zellen gebildet, die ohne Ausnahme gleichmässig dünnwandig sind (Fig. 9).[1] Der Inhalt besteht aus Fett, Aleuron und Stärke. Das Fett macht die Hauptmasse aus. Es kommt entweder in unförmlichen Massen in den Zellen vor oder in Form von Fettsäure-Krystallnadeln, Krystalldrusen oder eckigen Plättchen. Auch traubige Massen finden sich da und dort. Wenn man den Schnitt in Glycerin erwärmt und dann erkalten lässt, kann man das gesammte Fett des Schnittes in grosse prächtige Krystallrosetten überführen.

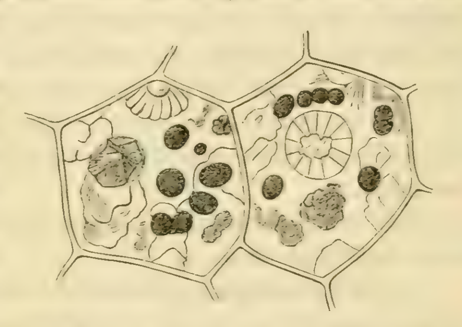


Fig. 9. Zwei Zellen aus dem Cotyledon mit Jod behandelt, in Glycerin. Vergr. 660. Die schwarzen Körner sind durch Jod gebläute Stärke, die grauen Aleuron, die hellen Fett- bez. Fettsäuremassen und Krystalle.

Die Aleuronkörner sind wenig deutlich ausgebildet, doch kann man sie beim Präpariren in Oel unschwer erkennen, einige, besonders die grösseren, lassen sogar deutlich ein Krystalloïd erkennen. Jod färbt sie gelb.

Die Stärke ist sowohl ihrer Masse als Grösse nach sehr variabel. In einigen Sorten fand ich sehr kleine Körnchen, in anderen dagegen

1) Schimper bildet sie nach Inhalt und Membran nicht ganz richtig ab, besonders sind sie niemals collenchymatisch verdickt.

verhältnissmässig grosse. So erreichten die Körner beispielsweise in einer als „Trinidat" bezeichneten Sorte 8 — 11 mik., und 2 — 8 waren häufige Werthe. Da Haferstärke durchschnittlich 5 — 10 mik., Buchweizenstärke meist 5 — 10 mik., Reisstärke 4,5 — 6 mik. grosse Stärkekörner besitzt,[1] so ist bei dieser Sorte also der Unterschied in der Grösse zwischen der Cacaostärke und diesen Stärkesorten so sehr gross nicht. Jedoch ist die Form der Körner abweichend, die Körner der Cacaostärke sind stets rundlich, meist einfach, seltener zu zweien oder mehreren zusammengesetzt. Dass sie, wie Möller angiebt, schwierig verkleistere und langsam gegen Jod reagire, kann ich nicht finden. Bei den ganz kleinen Körnchen einiger Handelssorten mag dies zutreffen, allein diese Erscheinung ist hier durchaus nicht auf eine Eigenthümlichkeit der Stärke selbst zurückzuführen, sondern beruht darauf, dass die Stärke in Fett eingebettet, also allen Einwirkungen schwieriger zugänglich ist. Bei entfetteten Schnitten sah ich die Stärke sich vollständig normal verhalten.

Am leichtesten kann man sich den Inhalt deutlich machen durch vorsichtiges Erwärmen des Schnittes in Oel. In Wasser zerfällt der Inhalt.

Die Zellen der Radicula weichen in Form und Inhalt nicht von denen der Cotyledonen ab.

In das gleichförmige Gewebe der Cotyledonen eingestreut liegen in einzelnen oder in wenig (3 — 4)-gliedrigen Radialreihen die bisweilen etwas grösseren Farbstoffzellen. Dieselben enthalten einen rothen, rothbraunen, braunvioletten oder rothvioletten körnigen Farbstoff. Ausserdem wird das Gewebe der Cotyledonen von zarten Gefässbündeln[2] und Procambiumsträngen[3] durchzogen (Fig. 2 *gfb* u. *pc*). Die Gefässe der ersteren sind etwa von der gleichen Weite wie die der Samenschale, aber der Regel nach sehr viel kürzer.

Die Radicula besitzt keinen centralen und axilen Fibrovasalstrang, sondern einen Kranz von zarten Bündeln, der ein Mark einschliesst.

Berlin, im März 1887.

---

1) Vergl. meinen Artikel Amylum in der Realencyklopädie d. gesammten Pharmacie.

2) Das Vorkommen von fertigen Gefässbündeln in Cotyledonen ist im Allgemeinen selten. Die meisten Samenlappen enthalten nur Procambiumstränge, die erst später (beim Keimen des Samens) sich zu Gefässbündeln entwickeln.

3) Letztere nennt Möller fälschlich „rudimentäre" Gefässbündel.

Ucuhuba, die Samen von Myristica surinamensis.

Von A. Tschirch.

Auf der 1886er südamerikanischen Ausstellung in Berlin fand ich unter den Fettpflanzen, die die brasilianische Provinz Pará ausgestellt hatte, den Samen einer Myristica, der sich bei näherer Betrachtung als M. surinamensis erwies. Unter dem Vulgärnamen Ucuhuba kommt dieser Fettsame seit einer Reihe von Jahren in den Handel.[1] Dass er in der That sehr fettreich ist, zeigt eine, von einem meiner Schüler, Herrn Otto, ausgeführte Fettbestimmung. Die entschälten Samenkerne enthalten im Mittel 72,5 Proc. festes Fett. Dasselbe besitzt eine gelbliche Farbe und schmilzt bei 36° C.

Morphologisch weichen die Samen der Myristica surinamensis nicht unerheblich von unseren Muscatnüssen ab. Sie sind rund oder nur wenig oval gestreckt, 1,5—2 cm breit und von einer licht rehbraunen Farbe. Fast immer sind sie jedoch von einer ebenholzfarbenen, dünnen, zerbrechlichen Samenschale (testa) bedeckt, auf welcher die Eindrücke des Arillus deutlich zu erkennen sind. Dieselben, in der Farbe grau, zeigen, dass der Arillus hier der Regel nach in zahlreiche schmale, fast bis zur Anheftungsstelle reichende lineale Lappen zertheilt ist, die nur an der Spitze krauser werden. Die Testa macht 12—18 Proc. der ungeschälten Samen aus.

Die Oberfläche des Samenkerns ist matt, zart geadert, mürbe und leicht mit dem Fingernagel abzukratzen, wobei alsdann die etwas dunklere Farbe der inneren Samenhaut hervortritt.

Anatomisch bietet die Ucuhuba im Grossen und Ganzen ähnliche Merkmale wie die anderen Myristicaarten.

Die Testa besteht zur Hauptmasse aus einer Reihe starkverdickter, palissadenartig nebeneinander gestellter Sclereïden, an welche sich nach Innen zu kleinere, s. g. Brachysclereïden anschliessen, ähnlich wie bei Myristica fragrans. Auch bei der Ucuhuba dringt die innere Samenhaut in das Endosperm des Samens ein, mit

---

1) Pará exportirte (laut Mittheilung des Vorsteheramtes der Kaufmannschaft in Pará):

1881	37291 kg	in den 5 Jahren zusammen 531571 kg.
1882	434327 -	
1883	15013 -	
1884	43174 -	
1885	1766 -	

diesem verwachsend, auch hier zeigt daher ein Querschnitt durch den Samenkern die bekannte Zeichnung der Muscatnuss.

Das Endosperm besteht aus parenchymatischen Zellen, die so dicht mit Fett erfüllt sind, dass sich der ganze Samenkern wie Wachs schneidet. Das Fett ist theils als solches in amorpher Form, theils in Gestalt zierlicher Fettsäurekrystalle und Nadeln bez. Nadelbüschel vorhanden. Stärke fehlt.

Dies alles würde aber eine Beschreibung der Ucuhuba nicht rechtfertigen, denn ähnliche Verhältnisse finden sich auch bei anderen Myristicaarten. Eigenthümlich sind ihr die vortrefflich ausgebildeten Eiweisskrystalloïde der Aleuronkörner. (Fig. 1 *Kr.*)

Es giebt kaum einen Fall im ganzen Pflanzenreich, wo die Eiweisskrystalloïde grösser, regelmässiger und schöner ausgebildet sind wie hier: In jeder Zelle liegt, dieselbe fast erfüllend, ein grosses Krystalloïd. Diese Krystalloïde gehören der rhomboëdrischen Hemiëdrie des hexagonalen Systems und zwar entweder dem Rhomboëder allein (R) oder verschiedenen Combinationen desselben mit der Basis (R. OR) an.[1] Zwillingsbildungen kommen gar nicht oder äusserst selten vor.

Diese kaum oder gar nicht polarisirenden grossen, 27—44 mik. langen und 19—27 mik. breiten Eiweisskrystalloïde sind als die krystallisirte Grundsubstanz sehr grosser Aleuronkörner aufzufassen, die sich weit über das gewöhnliche Maass hinaus entwickelt haben. Dass sie nicht isolirte Eiweisskrystalloïde darstellen, wie etwa die bekannten Eiweisskrystalloïde der Kartoffel, lehrt die anatomische Untersuchung und ein Blick auf Fig. 1, wo ich eine Auswahl von diesen Aleuronkörnern der Ucuhuba dargestellt habe. Doch kommen in den peripherischen Partien auch isolirte, sehr kleine Eiweisskrystalloïde vor. Dieselben scheinen sich aber von Globoïden losgelöst zu haben.

An jedes Krystalloïd legt sich stets eine mehr oder weniger grosse Anzahl von Globoïden (Fig. 1 *g*) an, die der Regel nach einen nadelförmigen, dem monoklinen Systeme angehörigen, Kalkoxalatkrystall (Fig. 1 *c*) einschliessen (Fig. 1 *k*). Die Globoïde besitzen entweder

---

1) Die krystallographische Bestimmung hat der beste Kenner der Proteïnkrystalloïde, Herr Professor Schimper in Bonn, freundlichst ausgeführt. Durch dieselbe wird meine frühere Angabe (Ges. Naturforschender Freunde 1887 S. 52) berichtigt.

rundliche Gestalt, oder sind in die Länge gestreckt. In den an die Samenhautfalten angrenzenden Gewebspartien findet man auch krystalloïdfreie Aleuronkörner, die nur aus Globoïden bestehen.

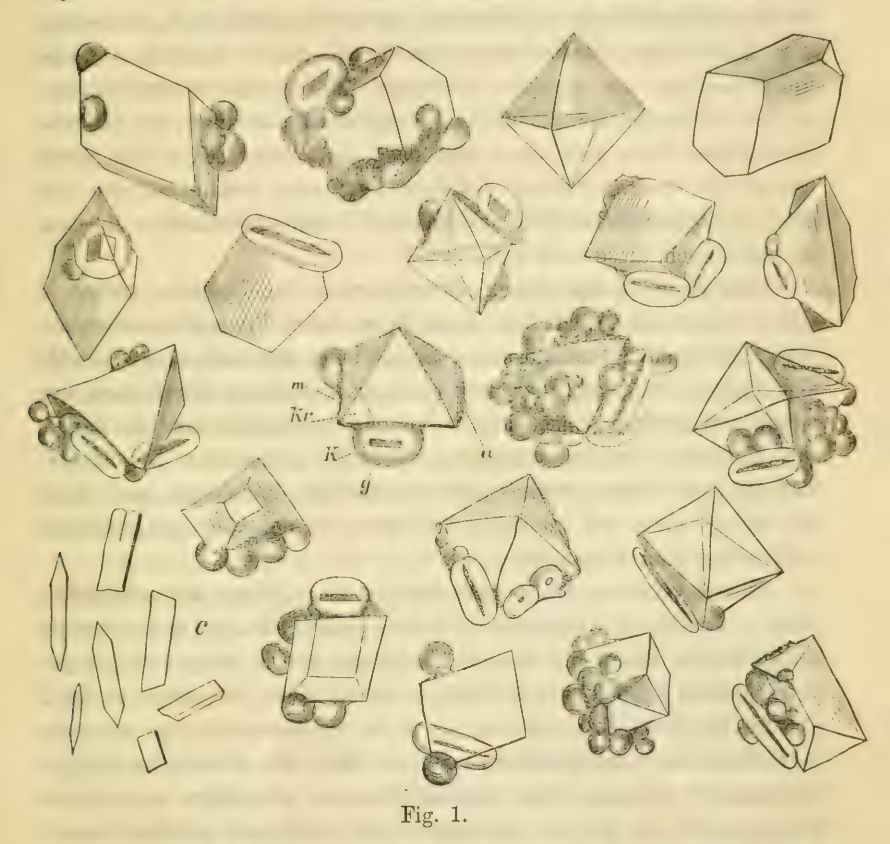


Fig. 1.

Von dem Vorhandensein der Kalkoxalatnadeln, die bei directer Beobachtung leicht übersehen werden können, kann man sich leicht bei Betrachtung mit dem Mikro-Polarisationsapparate überzeugen, dessen ich mich mit gutem Erfolge seit Langem zum Aufsuchen von kleinen doppelbrechenden Krystallen bediene. Man sieht hierbei, dass ausser in den Globoïden auch ausserhalb derselben kleine Kalkoxalatkrystalle vorkommen.

Ausser den Globoïden, den Oxalatkrystallen und den Proteïnkrystalloïden findet sich aber auch bisweilen im Aleuronkorn noch ein Rest amorpher Grundsubstanz (vergl. Fig. 1 *a*), die Plasmamembran (Fig. 1 *m*) jedoch ist in den meisten Fällen vom Krystalloïd durch-

brochen. Sie liegt demselben, wo sie noch erhalten ist, streckenweis auf.[1]

Die drei Bestandtheile des Aleuronkorns: krystallisirte Grundsubstanz (Krystalloïd) und Globoïd und Kalkoxalatkrystall, die beiden s. g. Einschlüsse, lassen sich sehr leicht durch folgende einfache Reactionsfolge von einander trennen: Man behandelt den mittelst Aether entfetteten Schnitt mit ganz verdünnter Kalilauge, die Eiweisskrystalloïde lösen sich, man fügt nach dem Auswaschen Essigsäure hinzu: die Globoïde lösen sich und lässt man alsdann zu den nun allein übriggebliebenen Kalkoxalatnadeln verdünnte Salzsäure fliessen, so lösen auch diese sich auf.

Die eben beschriebenen Aleuronkörner der Ucuhuba stehen in sofern vereinzelt da, als bei ihnen in einem und demselben Aleuronkorn: Amorphe Grundsubstanz, Krystalloïd, Krystalle und Globoïde sich finden, ein Fall, der mit einziger Ausnahme der Samen von Aethusa Cynapium sonst nicht vorkommt.[2] Zugleich sind die Samen der Ucuhuba ein Demonstrationsobject für pflanzliche Eiweisskrystalloïde, wie kein zweites und bediene ich mich denn auch ihrer mit Erfolg schon seit mehreren Semestern in den von mir geleiteten mikroskopischen Uebungen.

Bei Myristica fragrans sind gut ausgebildete Aleuronkrystalloïde viel seltener. Besonders bei den jetzt im Handel dominirenden stärkereichen Sorten findet man nur höchst selten einmal ein so gut ausgebildetes Krystalloïd, wie ich es in der Real-Encyklopädie Bd. I Fig. 30 Nr. 5 abgebildet habe. A. F. W. Schimper, dem wir eine vortreffliche krystallographische Arbeit über die Proteïnkrystalloïde verdanken,[3] rechnet diese Krystalloïde — allerdings mit einem Fragezeichen — zu den einaxigen von hexagonal-rhomboëdrisch-hemiëdrischer Symmetrie, zu welchem Systeme die überwiegende Mehrzahl der Aleuron-Krystalloïde gehört.[4]

---

1) Es scheint auch, wennschon sehr selten, vorzukommen, dass das Globoïd sammt seinem Oxalateinschluss in das Krystalloïd eingeschlossen ist.

2) Vergl. meinen Artikel „Aleuron" in der Real-Encyklopädie d. ges. Pharm. Bd. I, wo ich ausser einer Reihe bisher unpublizirter eigener Beobachtungen alles das zusammengestellt habe, was bisher über die Aleuronkörner bekannt geworden ist.

3) Ueber die Krystallisation der eiweissartigen Substanzen, Inauguraldissertation, Strassburg 1878 und in Zeitschr. f. Krystallographie 1880, S. 131.

4) Vergl. Schimper a. a. O. S. 140. Die zweithäufigste Form der Krystalloïde ist die der regulär tetraëdrisch-hemiëdrischen Symmetrie.

Bei Myristica Bicuiba finden sich, wie bei M. surinamensis, ausserordentlich grosse Proteïnkrystalloïde. Dieselben sind aber hier niemals so regelmässig ausgebildet, sondern zeigen eine sehr ausgesprochene Neigung zu Zwillingsbildungen. Kalkoxalat kommt aber auch hier neben den Globoïden und Krystalloïden vor. Dasselbe fehlt auch der M. fragrans nicht.

Berlin, im März 1887.

Ueber abnorme Aether-Explosionen.

Von Ed. Schär in Zürich.

Vor einiger Zeit erhielt ich von Herrn Apotheker Dr. Brauns in Sitten, unter Beigabe von Proben und Belegstücken, sehr interessante Mittheilungen über eine unter aussergewöhnlichen Umständen beobachtete Aetherexplosion, deren Besprechung in der pharmaceutisch-chemischen Literatur um so eher angezeigt erscheint, als der Aether in kleinern und grössern Mengen bei zahlreichen präparativen und analytischen Arbeiten in der angewandten Chemie und Pharmacie benutzt wird.

Zunächst möge der Vorgang selbst, an der Hand des von Herrn Apotheker Brauns gef. eingesandten Berichtes, in Kürze mitgetheilt werden. Behufs Bestimmung des Fettgehaltes einer Probe „Coprah“ (Pressrückstand der Cocosnüsse), deren Nährwerth als Viehfutter festgestellt werden sollte, wurde eine kleine Quantität (1 g) der zerriebenen Substanz (nach Trocknung bei 100°) mit der bei derartigen Extractionen üblichen Menge Aethers erschöpft und der filtrirte ätherische Auszug in einer Platinschale von ungefähr 60 ccm Inhalt bei gelinder Wärme verdunstet. Es geschah das Abdampfen auf einer mässig erwärmten gusseisernen Platte; nahe am Schlusse der Operation wurde die Platinschale auf eine etwas stärker erwärmte Stelle geschoben, ohne dass jedoch durch diese Veränderung die Flüssigkeit ins Kochen gerathen wäre. Nach sehr kurzer Zeit wurde ein sehr heftiger, einem starken Pistolenschusse entsprechender Knall gehört. Daraufhin wurde das Platinschälchen leer und durch die gänzlich unerwartete Explosion sehr stark beschädigt vorgefunden. Die ursprünglich halbkugelförmige, leicht abgeflachte Schale besass bei einem obern Durchmesser von 87 mm ein Gewicht von 24 g und war mithin ziemlich stark im Metall. In dem durch die Explosion veränderten Zustande, in welchem sie mir durch den

erwähnten Herrn Collegen zur Einsicht zugesandt wurde, zeigte sie einen unregelmässig zerrissenen und vollständig abgeplatteten Boden von ca. 50 mm Durchmesser, welcher überdies in alle, auch die kleinsten Unebenheiten der rauhen, eisernen Platte eingeprägt war und, ähnlich einem galvanoplastischen Negativ, die getreueste Copie derselben darstellte. Um diesen vollkommen flachen Boden herum lief überdiess noch eine 3 bis 4 mm hohe, etwas wellig gekrümmte Falte des Platinmetalls, lauter Anzeichen, die auf eine Explosion höherer Ordnung hindeuteten, deren Schnelligkeit und Heftigkeit einen bedeutenden Druck der Explosionsgase nach unten bedingt hatten.

Endlich muss bemerkt werden, dass der zu jener Extraction verwendete „Aether purus“ längere Zeit hindurch, d. h. während etwa 15 Jahren in einer und derselben Vorrathsflasche aufbewahrt und daraus jeweilen in kleinen Mengen zu photographischen oder chemischen Zwecken entnommen worden war. Derselbe hatte früher kein abnormes Verhalten gezeigt, gab nun aber beim Verdampfen der besagten Fettlösung einen scharfen, die Nasen- und Augenschleimhaut reizenden Geruch von sich, demjenigen ähnlich, der bei der Oxydation von Alkohol oder Aether mittelst eines Platinschwammes oder einer mässig erhitzten Spirale feinen Platindrahtes in einem Gefässe mit atmosphärischer Luft bemerkt wird.

Behufs Beurtheilung der Natur des zur Nachprüfung erhaltenen Aetherrestes (ca. 30 g) und Auffindung der Ursache seiner Explosionsfähigkeit begann ich damit, den Versuch von Herrn Brauns zu wiederholen, nach welchem der besagte Aether, für sich in ähnlicher Weise, wie es mit der ätherischen Fettlösung geschehen war, abgedampft, keineswegs Explosions-Erscheinungen zeigte. Nicht nur war diese Beobachtung richtig, sondern es erfolgte auch dann keine Explosion des Aethers, wenn kleinere Mengen desselben theils in metallenen Schälchen, theils in solchen aus Porzellan oder Glas entweder auf das Wasserbad oder auf Sandbäder und Asbestplatten von erheblich höherer Temperatur gestellt und zur raschen Verdampfung gebracht wurden. Dagegen explodirte wiederum eine selbst kleine Menge des Aethers, die mit einer entsprechend geringen Quantität des gleichfalls mitgesandten „Coprah“ in Contact gewesen und somit fetthaltig geworden war. Weitere Controlversuche zeigten überdies sogleich, dass dieses fetthaltige Material keine besondere specifische Wirkung ausübte, sondern dass nach Extraction beliebiger

stark fettführender Drogen durch denselben Aether oder auch nach einfacher Auflösung zugesetzter mässiger Mengen von bestimmten Pflanzen- oder Thierfetten der Aether, unter ähnlichen Bedingungen wie früher eingedampft, wiederum, obwohl mit verschiedener Vehemenz, explodirte. Es musste daher, da ein Zusatz derselben Fettsubstanzen zu frischbereitetem, sorgfältig rectificirtem Aether demselben keine explodirenden Eigenschaften ertheilten, von selbst die Ansicht Platz greifen, dass jener Aether in grösseren Mengen einen fremden, zu der Explosion in Beziehung stehenden Stoff enthalte, dass aber andrerseits die gleichzeitige Anwesenheit von Fett ein das explosive Verhalten mitbedingender Factor sein müsse.

Die zur Erkennung der wirksamen Verunreinigung jenes Aethers angestellten Versuche, zu welchen ich insbesondere durch die älteren Arbeiten von Schönbein, Babo und Kappers, sodann durch neuere Beobachtungen von Plugge, Boerrigter, Werner u. A. angeregt wurde, haben zu dem Ergebnisse geführt, dass das explosive Verhalten des zugleich fettführenden Aethers durch einen abnorm hohen Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd, möglicherweise auch an Aethylhyperoxyd (Berthelot 1881) zu erklären ist, d. h. dass das Wasserstoffsuperoxyd, welches in zahlreichen Fällen als schwache Verunreinigung des Aethers vorzukommen scheint, unter gewöhnlichen Umständen bei der Verdampfung solchen Aethers, sei es bei gewöhnlicher, sei es bei der Siedetemperatur dieser Flüssigkeit ohne besondere Erscheinungen mit dem Aether verdampft, während dagegen, bei grösseren Mengen von Wasserstoffsuperoxyd und bei gleichzeitigem Gehalt der ätherischen Lösung an Fett, dessen Siede- resp. Zersetzungspunkt bekanntlich sehr hoch über demjenigen des Aethers liegt, das Wasserstoffsuperoxyd gewissermaassen zurückgehalten wird, sich sehr stark concentriren kann und dann, bei stärkerer Wärmezufuhr, auf einmal jene explosionsartige Zersetzung erleidet, welche schon seit Thénard als eine der Eigenschaften des reinen Superoxydes bekannt ist.

Es kann hier nicht der Ort sein, in eingehenderer Weise auf die bisherigen Erfahrungen und Literaturangaben über das Vorkommen von Aether-Verunreinigung durch Wasserstoffsuperoxyd einzutreten. Nur die wichtigsten, zur Beurtheilung und zum Verständnisse des hier beschriebenen typischen Falles dienlichen Daten mögen in Kürze hervorgehoben werden. Die ersten etwas genaueren Beobachtungen über Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in Aether

gehen nur in das 5. und 6. Decennium dieses Jahrhunderts zurück; erwähnenswerth sind hierbei die Mittheilungen von Babo (1863) über die Fähigkeit des Aethers, unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxyd Ozon aus der Luft aufzunehmen, sodann namentlich die mehrjährigen Studien C. F. Schönbein's [1] über die spontane Oxydation des Aethers und die dabei beobachtete Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd. Im Jahre 1872 hat sodann J. A. Kappers [2], hauptsächlich im Anschluss an die Sauerstoff-Untersuchungen von Meissner und Schönbein, eine viel zu wenig bekannt gewordene Arbeit über spontane Oxydation mit zahlreichen neuen Versuchen publicirt, in welcher auch das Vorkommen von Wasserstoffsuperoxyd in Aether, dessen Erkennungsweise und die Methode, solchen Aether zu reinigen, ausführlich besprochen werden.

In der letzten Zeit ist die Frage der spontanen Oxydation des Aethers und der damit verknüpften Ozon- und Wasserstoffsuperoxydbildung durch eine Notiz von Warden [3] wiederum in das Stadium der Discussion gebracht worden. Die in dieser Mittheilung enthaltene Ansicht, als ob die Fähigkeit des betreffenden Aethers, einerseits aus Jodkaliumlösungen Jod frei zu machen, andererseits Kalilauge oder festes Kalihydrat gelbbraun zu färben, auf ein und dieselbe Verunreinigung, nämlich auf Aldehyd (als Product spontaner Oxydation) zurückzuführen sei, wurde in derselben Zeitschrift von E. A. Werner [4] einer eingehenderen Kritik unterworfen und auf experimentellem Wege nachgewiesen, dass im Gegentheil jene beiden Reactionen durchaus unabhängig von einander seien und dass die auf Gegenwart von Ozonverbindungen oder von Wasserstoffsuperoxyd hinzielende Jodkalium-Probe in den Pharmacopöen ohne gleichzeitige Vorschriften über Aufbewahrung und Reinigung des Aethers kaum durchführbar sein dürfte, so dass diese in der neuen Ph. Brit. auf-

---

1) C. F. Schönbein, „Ueber ein eigenthümliches Verhalten des Aethers und einiger ätherischer Oele zum Sauerstoff." Erdmann's J. f. pr. Ch. LII p. 135 (1851); „Einige Notizen über den HO^2 haltigen Aether." ibid. LXXIII p. 92 (1859); „Ueber die Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers." Verhandlungen der Basler naturf. Ges. V. p. 45 (1868).

2) J. A. Kappers, Onderzoekingen over Oxydatie. Academ. Proefschrift. Groningen 1872.

3) C. J. H. Warden, Chemical Examiner to the Goot of Bengal. „Note on an impurity of Ether." Pharm. Journ. and Transact. 1885. p. 521 (Jan. 3).

4) E. A. Werner, New Pharmcopoeia-test for the purity of Ether. Pharm. Journ. 1886. p. 661.

genommene Reaction vor ihrer Einführung in andere neue Pharmacopöen noch der Kritik zu unterstellen ist.

Ausserdem hat besonders der hochgeschätzte Mitarbeiter des „Archivs“, Prof. P. C. Plugge, Vorstand des pharm. toxicolog. Hochschul-Laboratoriums in Groningen, unlängst in seiner, vom Verf. dieser Mittheilung deutsch bearbeiteten „Overzicht etc.“ (p. 106 ff. der deutschen Ausgabe) darauf hingewiesen, dass nicht allein die Publication von Warden die Unbekanntschaft mit den Untersuchungen von Schönbein und von Kappers darthut, sondern dass überhaupt die neuere pharmaceutische Literatur, mit wenigen Ausnahmen, von der Verunreinigung des Aethers durch Wasserstoffsuperoxyd viel weniger Notiz nimmt, als der Bedeutung der Sache entspricht. Dass diese Verunreinigung nicht als unwichtig anzusehen ist, geht aus den Versuchen Plugge's hervor, der in einer grossen Anzahl von Aetherproben verschiedener Abstammung die Gegenwart deutlich nachweisbarer Mengen von Wasserstoffsuperoxyd darthun konnte.

Auf Veranlassung Plugge's hat sodann auch dessen Assistent Boerrigter,[1] an die Mittheilungen Warden's anknüpfend, die fraglichen Verunreinigungen des Aethers einer Prüfung unterworfen und weitere Beiträge zu deren näherer Kenntniss geliefert. Indem ich davon absehe, auf den Inhalt dieser Arbeit, welche den Lesern unserer Zeitschrift nicht neu ist, näher einzutreten, hebe ich aus den Ergebnissen Boerrigter's, welche sich auf die Untersuchung zahlreicher Aetherproben aus den pharmaceutischen Officinen und chemischen Laboratorien in Groningen gründen, nur die Hauptpunkte hervor:

1) dass Aether, ohne besondere Vorsichtsmaassregeln aufbewahrt, oft Wasserstoffsuperoxyd in genügender Menge enthält, um Jodkalium direct zu zerlegen, und in diesen Fällen zugleich eine Substanz führt, welche Aetzkali gelb färbt, während reiner Alkohol und reiner Aether weder das eine noch das andere Reagens irgendwie verändern,

2) dass derartige Aetherproben zugleich nachweisbare Mengen von Aldehyd enthielten, der vielleicht zur Gelbfärbung des Aetzkalis in Beziehung steht,

3) dass die genannten Verunreinigungen durch Behandlung des Aethers mit Aetzkali (mit nachheriger Rectification) zu entfernen

---

1) B. J. Boerrigter, Ueber eine Verunreinigung in Aether. Archiv d. Pharm. 1885. p. 532.

sind und bei trockener Qualität des Aethers und gutem Verschlusse (mittelst Kork) grossentheils vermieden werden können.

Alle vorstehend erwähnten Thatsachen, in Verbindung mit einigen zwar bekannten aber in der Literatur noch allzuwenig berücksichtigten Eigenthümlichkeiten des Wasserstoffsuperoxydes liessen mich vermuthen, dass die abnorme Explodirbarkeit der aus der genannten Apotheke stammenden Aetherprobe mit einem abnorm hohen Gehalte an jener Verbindung zusammenhängen müsse, eine Vermuthung, die durch eine möglichst eingehende Prüfung der noch zu Gebote stehenden Flüssigkeit voll und ganz bestätigt wurde.

Unter den einen starken Gehalt an H^2O^2 beweisenden Eigenschaften des besagten Aethers mögen folgende als besonders bemerkenswerth angeführt werden:

1) Derselbe ergab eine äusserst intensive undurchsichtig blaue Färbung bei Zusatz kleiner Mengen von Chromsäure; die blaue Verbindung zersetzte sich unter Entfärbung und Sauerstoffentwicklung in gleicher Weise, wie bei der Wasserstoffsuperoxyd-Chromsäure-Reaction.

2) Der Aether gab nach Auflösung in der nöthigen Menge Wasser eine Flüssigkeit, welche ebenfalls sehr starke Bläuung mit Chromsäure hervorrief und, mit etwas reinem Aether überschichtet, an diesen die blaue Verbindung nach vorherigem Schütteln abgab. Die Reaction war dieselbe, wenn aus der erstgenannten wässrigen Aetherlösung zunächst der Aether durch mässiges Erwärmen entfernt wurde.

3) Jodkaliumlösung wurde direct gebräunt, bei vorherigem Zusatz von Stärkekleister fand intensive Jodamylumbildung statt. Wurde der Aether succesive in immer grössere wässerige Verdünnung übergeführt, so trat, genau wie bei concentrirteren Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd, bald der Punkt ein, wo Jodkaliumlösungen, mit oder ohne Amylum, nicht mehr direct verändert werden. Dagegen war auch in sehr starker Verdünnung Zersetzung und Färbung des Jodkaliumkleisters zu bemerken, sobald, nach Schönbein's bekannten Angaben, sehr kleine Mengen reinen Ferrosulfates oder basischen Bleiacetats zugefügt wurden, eine für Wasserstoffsuperoxyd höchst charakteristische Reaction.

4) Der stark sauer reagirende Aether bewirkte mit Permanganatlösung starke Stauerstoff-Entwicklung und entfärbte sehr erhebliche Mengen dieser Lösung.

5) Indigolösung wurde durch denselben zwar nicht direct, wohl aber, wie dies bei Wasserstoffsuperoxyd der Fall ist, unter Mitwir-

kung eines sog. „Ozonüberträgers“, d. h. unter Beiziehung kleiner Mengen von Eisenoxydulsalz oder frisch geglühten Platinmohrs gebleicht.

6) Auch Guajaktinctur wurde durch den (zuvor sorgfältig neutralisirten) Aether allein nicht verändert, dagegen intensiv gebläut unter Mitwirkung der bei 5) genannten Stoffe, insbesondere aber des Malzauszuges, welcher, in Verbindung mit der Guajakharzlösung, von Schönbein mit Recht als eines der empfindlichsten Reagentien auf Wasserstoffsuperoxyd bezeichnet worden ist. [1]

Aus den unter 5) und 6) erwähnten Beobachtungen geht hervor, dass der Aether weder freies Ozon noch eine ozonführende oder wie Ozon wirkende organische Verbindung („Ozonid“), sondern eben das in seinem chemischen Verhalten von Ozon und „Ozoniden“ scharf unterscheidbare Wasserstoffsuperoxyd enthielt.

7) Beim Schütteln mit reinem Quecksilber bildete sich eine gewisse Menge eines schwärzlichen, pulverigen Beschlags, der schon von Kappers (l. c.), später auch von Plugge und Boerrigter (l. c.) bei Einwirkung wasserstoffsuperoxydhaltigen Aethers auf Quecksilber wahrgenommen wurde und ein Gemenge von Quecksilberoxydul und Metall darstellt.

8) Die an und für sich sehr brauchbare, von Schönbein s. Z. oft verwendete Cyanin-Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd konnte in diesem Falle theils wegen der sauren Reaction des Aethers, theils wegen des so merkwürdigen Verhaltens gewisser Cyaninlösungen zu Alkoholpräparaten nicht beigezogen werden. Wohl aber bestätigten eine Anzahl weiterer, hier nicht weiter anzuführender Reactionen die Anwesenheit erheblicher Mengen von Wasserstoffsuperoxyd. Endlich mag auch noch erwähnt werden, dass auch dieser Aether einen Aldehydgehalt deutlich erkennen liess und auch Aetzkali in fester Form oder in concentrirter Lösung hochgelb zu färben vermochte, was die von den obengenannten Autoren mit Recht hervorgehobene Thatsache weiter bestätigt, dass Wasserstoffsuperoxyd neben stark reducirenden Substanzen existiren kann.

Eine regelrechte quantitative Feststellung des Wasserstoffsuperoxydgehaltes war bei dem kleinen, nach Anstellung der verschiede-

---

1) Vergl. auch: Ed. Schär, Ueber die Bläuung des Guajakharzes. Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1872. 161, auch: Wittstein's V. J. S. f. prakt. Pharm. 1873. I.

nen unentbehrlichen qualitativen Versuche noch zurückgebliebenen Reste nicht mehr thunlich und würde überdies durch die nebenbei noch vorhandenen Verunreinigungen nicht wenig erschwert worden sein. Immerhin liessen die mit Wasserstoffsuperoxyd-Lösungen von bestimmten Gehalt angestellten vergleichenden Control-Reactionen sicher erkennen, dass der Gehalt an H^2O^2 einer zwischen 5 und 10 Procent liegenden Zahl entsprach, eine Höhe derartiger Beimischung, wie sie wohl noch kaum beobachtet sein dürfte und auch zweifelsohne durch seltener zusammentreffende Factoren bedingt ist.

Dieser hohe Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd, dessen Anhäufung und Conservirung ohne Zweifel durch die gleichzeitig gebildeten Säuren (Ameisensäure und Essigsäure) wesentlich begünstigt worden ist, ist wohl geeignet, als Erklärungsgrund für die auffallende Explodirbarkeit des besagten Aethers zu gelten, wenn wir gleichzeitig einige theoretisch unerwartete, zuerst von Schönbein beobachtete und später von andern Autoren bestätigte Eigenschaften jener Verbindung in Betracht ziehen. Es sind dies hauptsächlich die Stabilität des Wasserstoffsuperoxydes bei spontaner Verdampfung seiner Lösungen und die partielle Indifferenz gegen Temperaturerhöhung in seinem verdünnten Zustande, womit auch die Möglichkeit, die Superoxyd-Lösungen durch Destillation zu concentriren und sodann die Erscheinung zusammenhängt, dass Wasserstoffsuperoxyd-Lösungen, auf Filtrirpapier gebracht, unter Concentration des Superoxydes in dem trocknenden Papiere verdampfen. Wir werden daher kaum irren, wenn wir die Ursache der Explosion in einer Ueberhitzung des in der verdunstenden Fett-Aetherlösung allmählich sich mehr und mehr concentrirenden Wasserstoffsuperoxyds erblicken, wie dies schon weiter oben angedeutet worden ist.

Allerdings würden noch zwei Fragen zur Erörterung übrig bleiben, über welche jedoch nur durch weitere experimentelle Prüfung entschieden werden kann. Einmal nämlich wäre zu untersuchen, ob der in Frage stehende Aether neben oder an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd etwa das durch eine Untersuchung von M. Berthelot[1] bekannt gewordene Aethylperoxyd: $(C^2H^5)^4O^3$ enthalten habe, da nach den Angaben dieses Autors die Destillation eines Aethers, in welchem diese Verbindung gelöst ist, mit einer mehr oder weniger starken Explosion unter Bildung weisslicher Nebel abschliesst. Diese

1) M. Berthelot, Compt. rend. (1881) 92, 895.

Frage muss aber wohl schon deshalb verneint werden, weil jene Verbindung von Berthelot durch Behandlung reinen Aethers mit trockenem Ozonsauerstoff, d. h. mit trockener ozonisirter Luft erhalten wurde und sich überdies bei Contact mit Wasser sofort unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd umsetzt. Nun enthielt aber der besprochene Aether ausser den schon erwähnten Verunreinigungen auch noch überschüssiges Wasser, so dass die Annahme statthaft erscheint, dass die beschriebenen Wasserstoffsuperoxyd-Reactionen in der That direct von diesem Stoffe herrührten und nicht erst durch die Einwirkung des Wassers in den zugesetzten Reagentien vermittelt wurden. Ausserdem würde zunächst noch experimentell zu untersuchen sein, ob reiner, wasserfreier Aether nicht allein unter der Einwirkung von Ozon, sondern auch durch sogenannte spontane Oxydation in Gegenwart von Luft und Licht theilweise in jenes Aethylperoxyd übergehen kann, welches von Berthelot als eine leicht zersetzliche, glycerinartige Flüssigkeit beobachtet worden ist. Diese Möglichkeit ist nicht a priori ausgeschlossen, nachdem durch die classischen Arbeiten Schönbein's gezeigt worden ist, dass die ätherischen Oele, die ja freilich einer ganz andern Gruppe organischer Körper angehören, unter besagten Umständen oxydirende organische Verbindungen bilden, welche wohl ebenfalls als Superoxyde betrachtet werden müssen und bei Gegenwart von Wasser oder wässerigem Alkohol eine Umsetzung erleiden, d. h. als Wasserstoffsuperoxyd auftreten.

Endlich würde auch die Frage noch aufzuwerfen und zu entscheiden sein, inwieweit reiner Aether durch einen bestimmten Gehalt an reinem Wasserstoffsuperoxyd, bei Abwesenheit anderer nachweisbarer Verunreinigungen, die Eigenschaft annimmt, für sich oder nach Zusatz von Fetten bei Ueberhitzung während des Abdampfens zu explodiren, mit andern Worten, ob diese Erscheinung nur mit der Gegenwart des Wasserstoffsuperoxyds zusammenhängt?

Es wird beabsichtigt, in den beiden angedeuteten Richtungen Versuche anzustellen und später darauf zurückzukommen, ohne dass mit dieser Bemerkung in der neuerdings so üblich gewordenen Weise auf das betreffende, wenn auch noch so beschränkte Gebiet Beschlag gelegt werden soll. Sind doch vielfach gerade die scheinbar einfachen Naturerscheinungen so complicirt und in ihrer Erklärung so schwierig, dass zu befriedigender Lösung des Räthsels die Beobachtungen

und Meinungen Einzelner kaum genügen. „Multum e veritate etiam futuris relictum est.“

Aus dem Laboratorium der Schweizerischen agriculturchemischen Untersuchungsstation, Polytechnicum Zürich.

Ueber die Verwendbarkeit des Paraffins als Schaumbrecher bei Destillationen.

Von Dr. Hermann Kunz.

Die Veranlassung zu den Versuchen, über deren Resultate ich im Folgenden referire, wurde durch eine grössere Reihe von Destillationen gegeben, bei welchen es sich um die Bestimmungen des als Ammoniak vorhandenen Stickstoffs neben dem Gesammtstickstoff handelte.

Wie bekannt, darf in derartigen Fällen die Zersetzung der Ammoniaksalze mit Rücksicht auf die eventuelle Zersetzung fester gebundener Stickstoffverbindungen nur durch Magnesia event. Kalk, nicht aber mit Natriumhydroxyd geschehen.

Durch die Gegenwart dieser beiden Körper wird aber die an sich einfache Operation hinsichtlich ihrer schnellen Ausführung, zumal wenn man seine Aufmerksamkeit nicht einzig dem Gange der Destillation zuwenden kann, insofern erschwert, als dieselben siedende Flüssigkeiten zum Schäumen und Uebersteigen disponiren. Dieser Uebelstand macht sich durch die in agriculturchemischen Laboratorien fast alltägliche Wiederkehr solcher Bestimmungen noch fühlbarer.

Die Beobachtung einer siedenden Flüssigkeit von bedeutender Cohärenz, wie sie bei Destillationen mit Magnesia etc. entsteht, ergiebt zunächst, dass die zur Vermeidung des Stossens siedender Flüssigkeiten gewöhnlich in Gebrauch befindlichen Hülfsmittel, z. B. Platinspiralen, Glasstücke, granulirtes Zink etc., keine Abhülfe erwarten lassen, weil diese eben das Schäumen nicht verhindern können. Hiernach musste das Augenmerk neben Beschränkung des Aufwallens auf thunlichste Unterdrückung der Blasenbildung gerichtet werden.

Ausgehend von der bekannten Eigenschaft der fetten Oele und des Petroleums: ausgleichend auf bewegte Flüssigkeitsspiegel zu wir-

ken, lag es nahe, nach einem diesen analog wirkenden Körper zu suchen. Da derselbe jedoch neben Billigkeit auch die Vortheile völliger Indifferenz gegen chemische Agentien und leichter Reindarstellung bezw. Controle der Reinheit bieten, und ausserdem, wenn mit den Wasserdämpfen flüchtig, ohne Einfluss auf die in der Vorlage befindliche eingestellte Säure (HCl oder H^2SO^4) sein musste, so war von den beiden letzterwähnten Körpern von vornherein Abstand zu nehmen. Dafür wurde in dem Paraffin (Paraffin. solid.) ein Mittel gefunden, welches um so vollständiger allen den aufgestellten Bedingungen entspricht. Ausser seiner Indifferenz gegen Alkalien und Säuren sind es seine physikalischen Eigenschaften, die es für den gedachten Zweck besonders geeignet machen.

Bei gewöhnlicher Temperatur fest und doch schon unter 100^0 schmelzend, liefert es ein Liquidum, welches sich ölartig auf wässrigen Flüssigkeiten ausbreitet und dann in vollkommener Weise durch Verringerung der Wellenbildung auch die Schaumbildung verhindert.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass es durchaus nicht nothwendig, ja für ein gleichmässiges Sieden selbst nachtheilig ist, wenn die Paraffinschicht den ganzen Flüssigkeitsspiegel bedeckt. In der Regel genügen für einen Erlenmeyer'schen Kolben von 10—12 cm Bodendurchmesser (ca. 800 ccm Inhalt) bei 2—300 ccm Flüssigkeit 2—3 g Paraffin oder soviel, dass ein der Flüssigkeit aufschwimmender, peripherischer und der Kolbenwandung anliegender Paraffingürtel von 1—2 cm Breite entsteht, in dessen Centrum dann die Flüssigkeit ruhig und ohne jedes Schäumen siedet.

Schliesslich war es noch nothwendig, die Gleichheit der Analysenresultate bei Gegenwart und Abwesenheit von Paraffin durch Zahlen zu belegen: dies um so mehr, als das Paraffin die Eigenschaft besitzt, mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig zu sein. Dasselbe condensirt sich dann auf der vorgelegten Säure zu einem dünnen, beim Schütteln leicht zertheilbaren Häutchen.

Nachstehend lasse ich daher einige der in diesem Sinne und zwar stets mit gleichem Resultat ausgeführten Controlbestimmungen folgen, zu welchen das leicht völlig rein erhältliche und gut krystallisirende neutrale Ammoniumoxalat ($= \frac{COONH^4}{COONH^4} + 1$ aq. $= 142$) in ausgesuchten Krystallen verwendet wurde.

Dasselbe enthält nach vorstehender Formel 19,718 Proc. N. Das aus 1,0 g des Salzes entbundene Ammoniak wurde in 40 ccm einer titrirten Schwefelsäure aufgefangen, welche 19,70 g SO^3 im Liter enthielt und dann der Säurerest mit Barytwasser zurücktitrirt, von welch letzterem 58,90 ccm zur Neutralisation der 40 ccm obiger Säure verbraucht wurden.

Aus diesen Zahlen berechnet sich der in Rechnung zu setzende N-Coëfficient zu 0,004715.

I. 1,0 g des Salzes in 200 ccm Wasser gelöst und mit Natronlauge ohne Paraffin destillirt, gab eine Ammoniakmenge, welche eine 41,90 ccm Barytwasser entsprechende Menge obiger Schwefelsäure neutralisirte, woraus sich der Stickstoffgehalt des Salzes zu 19,755 Proc. berechnet. Hiernach durfte die Zusammensetzung des verwendeten Salzes als der Formel entsprechend betrachtet werden.

II. 1,0 g des Salzes mit Calciumhydroxyd und Paraffin destillirt, ergab in gleicher Weise wie oben berechnet:

41,70 ccm Barytwasser à 0,004715 g N = 19,661 Proc. N.

III. 5,0 g des Salzes in 500 ccm Wasser gelöst und von der Lösung 100 ccm = 1,0 g Substanz mit Calciumhydroxyd und Paraffin destillirt, ergab:

41,85 ccm Barytwasser à 0,004715 g N = 19,732 Proc. N.

IV. 100 ccm derselben Lösung = 1,0 g Substanz mit aufgeschlemmter Magnesia und Paraffin destillirt, ergab:

41,70 ccm Barytwasser à 0,004715 g N = 19,661 Proc. N.

Wie vorstehende Zahlen zeigen, wird das Analysenresultat durch die Anwendung von Paraffin in keiner Weise alterirt, weshalb ich auch nicht anstehe, letzteres für den vorgedachten Zweck zu empfehlen.

Das zu den Versuchen angewendete Paraffin ist das gewöhnliche Handelsproduct, welches nach meinen bisherigen Erfahrungen genügend rein ist, um direct ohne vorhergegangene Reinigung verwendet zu werden. Würde dennoch für specielle Zwecke eine nochmalige Reinigung für nöthig erachtet, so hat dieselbe in der Weise zu geschehen, dass das Handelsproduct zunächst mit heisser verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und nach dem völligen Aussüssen mit heissem Wasser in analoger Weise mit schwach salzsäurehaltigem Wasser behandelt wird, worauf alsdann so lange mit heissem Wasser auszuwaschen ist, bis das Waschwasser ohne jede Einwirkung auf blaues Lackmuspapier oder Silbernitrat ist.

Noch sei darauf hingewiesen, dass man sowohl das mit den Wasserdämpfen übergehende, als auch das im Destillationskolben zurückbleibende Paraffin quantitativ wieder gewinnen kann. Zu dem Zwecke hat man nur sämmtliche Destillationsrückstände wie Destillate zu sammeln und das nach dem Erkalten sich abscheidende Paraffin in der vorstehend beschriebenen Art für weitere Verwendung zu reinigen. Obwohl die Verwendbarkeit des Paraffins bisher nur für den angeführten Fall näher geprüft wurde, so glaubte ich doch diese kurze Notiz der Veröffentlichung übergeben zu dürfen, um das Verfahren auch bei anderen, analogen Arbeiten, wo sich gleiche Schwierigkeiten darbieten, zur Prüfung zu empfehlen.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Arabinose erhielt H. Kiliani einen mannitartigen Körper, den Arabit. Der Arabit hat die Formel $C^5H^{12}O^5$, bildet kleine farblose, zu harten Krystallwarzen vereinigte Nadeln und schmilzt bei 102°. Es wird also durch diese Einwirkung von Natriumamalgam ganz normal der Aldehyd in den zugehörigen Alkohol verwandelt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1233.*)

Amyrin, der in kaltem Alkohol schwer lösliche und daraus in Nadeln krystallisirende Theil des Elemiharzes ist schon vielfach untersucht worden, u. a. von Flückiger, Hesse und Ciamician; jedoch wird die Formel desselben verschieden angegeben. Bei einer erneuerten Untersuchung des Amyrins durch Alb. Vesterberg ergab sich, dass dasselbe ein Gemenge von zwei verschiedenen Alkoholen ist, indem es bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid zwei verschiedene Acetylderivate giebt. Durch Verseifung derselben mit alkoholischem Kali erhielt Verfasser zwei isomere Amyrine der Formel $C^{30}H^{50}O$.

α-Amyrin schmilzt bei 180—181° und bildet lange feine Nadeln, die in heissem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich sind; es ist rechtsdrehend. Wird α-Amyrin mit Petroläther übergossen und dann mit Phosphorpentachlorid behandelt, so erhält man nicht Amyrylchlorid, sondern, wahrscheinlich durch Abspaltung von HCl, einen Kohlenwasserstoff, das α-Amyrilen, $C^{30}H^{48}$, welches in Alkohol schwer löslich ist und aus Aether in sehr schönen, dicken, kurzen Prismen krystallisirt. Es schmilzt bei 134—135°.

β-Amyrin schmilzt bei 193—194°, ist schwerer löslich wie das α-Amyrin. Seine Derivate sind ebenfalls entsprechend schwerer löslich und zeigen einen höheren Schmelzpunkt, wie die des α-Amyrins. Das β-Amyrilen, analog dargestellt dem α-Amyrilen, krystallisirt aus Benzol in 2 bis 3 cm langen, schmalen Prismen und schmilzt bei 175—178°. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1242.*)

Ueber den Farbstoff des Lac-dye berichtet R. E. Schmidt. Die Fabrikation des Lac-dye wird zwar schon über ein Jahrhundert betrieben, ist jedoch noch sehr unbekannt. Das Ausgangsmaterial zur Darstellung desselben bildet der Gummilack, ein Harz, welches infolge des Stiches eines Insektes, Coccus lacca, aus den Zweigen verschiedener Bäume Ostindiens und des malayischen Archipels ausfliesst und im rohen Zustande den Handelsnamen „Stocklack" führt und auch den Schellack liefert. Als Färbematerial spielt der Lac-dye wegen der Entdeckung der Azofarbstoffe keine so bedeutende Rolle mehr wie früher. Der Farbstoff liegt vor in Gestalt eines unlöslichen Lackes, erhalten durch Fällung des Farbstoffauszuges mit Kalk und Thon. Verf. erhielt auf umständlichem Wege aus dem Handelsproducte den reinen Farbstoff, welchen er als „Laccainsäure" bezeichnet. Derselbe bildet ein bräunlichrothes, krystallinisches Pulver oder dunklere, krystallinische Krusten; er ist reichlich, aber langsam löslich in Alkohol, leicht löslich in Amylalkohol, Aceton, Eisessig, etwas weniger in Wasser mit blutrother Farbe, kaum löslich in Aether. Kali- und Natronlauge bewirken eine intensive, sehr charakteristische fuchsinrothe Färbung; auf Zusatz von Alkohol werden die entsprechenden salzartigen Verbindungen als violette Flocken ausgeschieden unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit. Die Salze der Laccainsäure wurden nur als amorphe Niederschläge erhalten; das Kaliumsalz entspricht der Formel $C^{16}H^{9}O^{8}K^{3}$, während beim Baryumsalz $C^{16}H^{10}O^{8}Ba$ nur zwei Atome Wasserstoff der Laccainsäure $C^{16}H^{12}O^{8}$ durch Metall vertreten sind.

Verf. macht noch auf die eigenthümliche Thatsache aufmerksam, dass die Laccainsäure die nämliche Anzahl Kohlenstoffatome hat, wie das Brasileïn $C^{16}H^{12}O^{5}$, das Hämateïn $C^{16}H^{12}O^{6}$ und das Crocin (Safranfarbstoff) $C^{16}H^{18}O^{6}$. Auch die Derivate der Carminsäure, das Ruficoccin $C^{16}H^{10}O^{6}$ und das Ruficarmin $C^{16}H^{12}O^{6}$ haben gleichviel Kohlenstoffatome. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1285.*)

Ueber einige krystallisirte Zirkoniumverbindungen berichtet M. Weibull.

Zirkonylbromid $ZrOBr^{2} + 8aq.$ wird erhalten durch Auflösen von Zirkoniumhydrat in Bromwasserstoffsäure, wobei es beim Abdampfen in kleinen Krystallen sich ausscheidet.

Zirkoniumsulfat $Zr(SO^{4})^{2} + 4aq.$ scheidet sich in Krystallkrusten aus beim langsamen Concentriren einer freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung von Zirkoniumsulfat. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1394.*)

Ueber Zirkonium berichtet ferner O. Hinsberg. Er versuchte durch Wechselwirkung zwischen Chlorzirkonium und Zinkäthyl das Zirkoniumäthyl darzustellen, jedoch vergeblich. Das Chlorzirkonium wurde erhalten durch Glühen von Zirkonerde mit Kohle in einer Porzellanröhre im Chlorstrome, wobei die Bildung ohne Schwierigkeit erfolgt. Es wird durch Sublimation gereinigt. Auf dieselbe Weise das entsprechende Jodid ZrJ^{4} zu erhalten, wollte nicht gelingen; es fand durchaus keine Einwirkung der Körper aufeinander statt. Das Zirkoniumchlorid löst sich in Alkohol unter zischendem Geräusch und die Lösung giebt beim Eindampfen Chloräthyl ab, während Zirkoniumhydroxyd zurückbleibt. (*Liebigs Ann. Chem. 239, 253.*)

Zu der strittigen Frage der Existenz von **Silberoxydulverbindungen** liefert E. Drechsel folgenden Beitrag. Lässt man eine mit Pepton versetzte ammoniakalische Silberlösung längere Zeit stehen, so färbt sich dieselbe allmählich tief dunkel portweinroth; sie wird aber allmählich ohne Abscheidung eines Niederschlages wieder farblos, wenn man einen Strom ozonisirter Luft tagelang langsam hindurchsaugt. Dieser Vorfall lässt sich sehr gut erklären, wenn man die Anwesenheit von Silberoxydul in der rothen Lösung annimmt, und spricht entschieden für die Existenz von Silberoxydulverbindungen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1455.*)

Ihre Entscheidung findet vorerwähnte Frage durch ein im selben Journale publicirte Arbeit von O. von der Pfordten über die **niedrigste Verbindungsstufe des Silbers.** Er erhielt Silberoxydul auf folgende Weise: In eine etwa 1½ l Wasser enthaltende Schale giebt man 20 ccm Normallösung von weinsaurem Natrium, dann eine Lösung von 2 g Silbernitrat, rührt um und fügt hierauf 2 ccm Normalnatronlauge tropfenweise unter heftigem Umrühren hinzu. Nach 5stündigem Stehen giesst man die Flüssigkeit von dem Niederschlag ab und behandelt dieselbe noch 2—3 mal auf dieselbe Weise mit Natronlauge.

Der schwarze Niederschlag lässt sich nicht filtriren, da er die Poren jedes Filters verstopft, noch mit reinem Wasser decantiren, da er bei tagelangem Stehen sich nicht klar absetzt. Am besten erwies sich Decantiren mit Natriumsulfatlösung. Der so gereinigte schwarze Körper ist jedenfalls das Silberoxydulsalz der Weinsäure, was noch weiter untersucht werden soll.

Durch Uebergiessen dieses Körpers mit Alkalilauge und Wasser unter Umrühren und Decantiren mit alkalihaltigem Wasser erhält man das Silberoxydul, welches unter verdünnter Alkalilauge aufbewahrt wird. Es ist tiefschwarz, amorph und hat die Zusammensetzung Ag^4O. Mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure behandelt, wird es als Oxydsalz vollkommen gelöst. In Ammoniak ist es vollkommen unlöslich, während Ag^2O leicht löslich ist. In Essigsäure ist es ebenso ganz unlöslich, Ag^2O leicht löslich. Salzsäure verwandelt es in ein Gemenge von Chlorid und Metall:

$$Ag^4O + 2HCl = 2AgCl + 2Ag + H^2O.$$

Schweflige Säure löst es nicht; Ag^2O bildet schwefligsaures Silber. Mit der Zeit lagert es sich in Silberoxyd und Silber um.

Silbersulfür Ag^4S wird aus dem Oxydul durch Uebergiessen mit frisch dargestelltem Natriumhydrosulfid erhalten. Es ist ebenfalls tiefschwarz und amorph, lässt sich leicht filtriren und über Schwefelsäure trocknen. Von conc. Schwefelsäure und von Permanganat und Schwefelsäure wird es ohne Schwefelabscheidung gelöst, während Ag^2S in beiden Fällen mit Schwefelabscheidung gelöst wird. Beim Stehen unter reinem Wasser, als auch beim Trocknen lagert es sich leicht um nach der Gleichung:

$$Ag^4S = Ag^2S + 2Ag,$$

welches dann alle Reactionen eines Gemenges von Metall und Sulfid zeigt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1458.*)

Ueber Wismutalkyle berichtet A. Marquardt. Von Verbindungen des Wismuts mit Alkoholradicalen war bisher nur das Wismutäthyl bekannt. Als glattes Verfahren fand der Verf. die Einwirkung einer Lösung von Wismutbromid in wasserfreiem Aether auf eine ätherische Lösung von Zinkalkyl im Verhältniss von 2 Mol. $BiBr^3$ auf etwas mehr als 2 Mol. Zinkalkyl. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$2BiBr^3 + 3ZnAk^2 = 2BiAk^3 + 3ZnBr^2,$$

worin Ak das betreffende Alkoholradical bedeutet.

Wismuttrimethyl $Bi(CH^3)^3$ ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr unangenehmen Geruch. Es ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Petroleumäther leicht löslich, nicht in Wasser. Im indifferenten Gasstrom siedet es unzersetzt bei 110°, explodirt jedoch heftig beim Erhitzen an der Luft.

Dimethylwismutchlorid $(CH^3)^2BiCl$ scheidet sich in Flocken aus, wenn man zu einer Lösung von $Bi(CH^3)^3$ in Petroläther, welche durch eine Kältemischung abgekühlt ist, trocknes Chlorgas leitet. Nach dem Auswaschen mit einer Mischung von Alkohol und viel Aether bildet es ein weisses mikrokrystallinisches Pulver.

Monomethylwismutchlorid CH^3BiCl^2 erhält man nach der Formel

$$(CH^3)^3Bi + 2BiCl^3 = 3CH^3BiCl^2,$$

wenn man zu in Eisessig gelöstem $BiCl^3$ die berechnete Menge Wismuttrimethyl hinzufügt. Es krystallisirt in gelblich weissen Blättchen aus, die

bei 242° schmelzen und in Alkohol und Eisessig ziemlich schwer, in Aether unlöslich sind.

Analog erhielt Verf. das Monomethylwismutbromid CH^3BiBr^2 als gelbes Pulver. $C^2H^5BiCl^2$ und $C^2H^5BiBr^2$ wurden ebenfalls auf analoge Weise dargestellt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1516.*)

Die Oxystearinsäuren verschiedenen Ursprungs untersuchten Mich., Const. und Alex. Saytzeff und fanden, dass alle bis jetzt bekannten Oxystearinsäuren unter sich identisch sind und die Formel $C^{18}H^{36}O^3$ resp. die Structurformel $CH^3(CH^2)^{14} — CH \cdot OH — CH^2 \cdot CO^2H$ besitzen. Bei der Destillation spalten sie sich in Wasser und eine ungesättigte Säure der Zusammensetzung $C^{18}H^{34}O^2$, welche letztere hauptsächlich aus fester Oelsäure besteht. (*Journ. pract. Chem. 35, 369.*)

Wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure. — Dieselbe ist bis jetzt so gut wie unbekannt. Peter Klason erhielt sie, indem er eine etwa 10proc. wässerige Lösung im Vacuum destillirte. Die Dämpfe wurden durch trocknes Chlorcalcium entwässert und dann in eine durch Kältemischung stark abgekühlte Vorlage geleitet, worin sie sich zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit verdichteten. Diese verwandelte sich, sobald die Kältemischung weggenommen war, in wenigen Minuten unter starker Erhitzung in einen festen, gelben amorphen Körper. Diese Erscheinung ist sehr ähnlich dem Uebergang von wasserfreier Cyansäure in Cyamelid. Bringt man von der Flüssigkeit einige Tropfen auf ein Uhrglas, so verdunsten sie beinahe ebenso geschwind wie Aether. Die wasserfreie HCNS ist somit sehr flüchtig und hat einen sehr scharfen Geruch.

Eine wässerige Lösung von Rhodanwasserstoffsäure erhält man am besten durch Zersetzung von Rhodanbaryum mit verdünnter Schwefelsäure. Eine wässerige Lösung derselben ist um so haltbarer, je verdünnter sie ist. Um beständig zu sein, darf ihr Gehalt an HCNS 5% nicht übersteigen. (*Journ. pract. Chem. 35, 400.*)

Zur Kenntniss der Terpene und der ätherischen Oele bringt O. Wallach weitere Mittheilungen (vgl. Archiv 25, 453). Es ist bis jetzt festgestellt, dass viele mit den verschiedensten Namen belegte Terpene unter sich identisch sind, während es andererseits gelungen ist, acht Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{16}$ so scharf zu charakterisiren, dass ihre Erkennung keine aussergewöhnlichen Schwierigkeiten mehr bietet. Es sind dies: Pinen, Camphen, Limonen, Dipenten, Terpinolen, Sylvestren, Terpinen und Phellandren. Additionsproducte von 2 Mol. Halogenwasserstoffsäure auf 1 Mol. Terpen geben alle acht in wenigen Augenblicken, wenn man eine möglichst gesättigte Auflösung von HCl, HBr oder HJ in Eisessig bereitet und diese Lösung im Ueberschuss zu dem in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoff hinzufügt. Die Vereinigung der Bestandtheile erfolgt in diesem Falle momentan. Giesst man dann die Flüssigkeit in Eiswasser, so fallen die Additionsproducte sofort in festem und meist sehr reinem Zustande aus.

Fast alle Terpene lassen Farbstoffreactionen hervortreten, wenn man zu ihrer Lösung in Eisessig oder besser in Essigsäureanhydrid etwas conc. Schwefelsäure giebt.

Die Addition von Brom zu den Terpenen erfolgt sehr glatt, wenn man den Kohlenwasserstoff mit dem zehnfachen Gewicht Eisessig verdünnt. Die erhaltenen Tetrabromide krystallisiren sehr gut aus warmen Essigäther. Wallach giebt dann eine umfassende Charakteristik der einzelnen Terpene und ihrer Derivate, deren auszugsweise Wiedergabe zu viel Raum beanspruchen würde, so dass etwaige Interessenten auf die Originalabhandlung verwiesen werden müssen. (*Liebigs Ann. Chem. 239, 1.*)

Ueber die Empfindlichkeit des Geruchssinnes stellten Emil Fischer und F. Penzoldt Versuche an. Als Versuchsraum diente ein leerer Saal von 230 cbm Inhalt mit getünchten Wänden und Steinboden. Von der zu

untersuchenden Substanz wurde genau 1 g abgewogen, in 1 Liter reinen Alkohols gelöst und von dieser Lösung 5 ccm abermals mit Alkohol in bestimmtem Verhältniss verdünnt. Von der letzten Mischung wurden 1—3 ccm in eine kleine Flasche abgemessen, welche einen doppelt durchbohrten, mit zwei gebogenen Glasröhren versehenen Kork trug. Der Inhalt der Flasche, deren Füllung vom Versuchsraume weit entfernt von einer anderen Person geschah, wurde von F. in dem allseitig geschlossenen Saale mit einem kleinen Handgebläse nach allen Richtungen verdampft und hierauf die Luft des Raumes mit einer grossen Fahne etwa 10 Minuten lang sehr sorgfältig gemischt. Dann trat P. ein, um den Geruch zu prüfen. Das Resultat wurde von einer dritten unbetheiligten Person controlirt.

Bei der Verdampfung von 2 mg Mercaptan zeigte sich überall äusserst starker anhaltender Gestank. Diese Verdünnung von 2 mg Mercaptan in 230 cbm Luft entspricht ungefähr einem Volumverhältnisse von **1 : 300 000 000**. Die Grenze wurde erreicht mit 0,01 mg Mercaptan, was 1 ccm Luft $^{1}/_{23\,000\,000\,000}$ mg oder einem Volumverhältnisse von 1 : 50 000 000 000 entspricht.

Bei einem Versuch mit Chlorphenol wurde noch mit 1 mg deutliche Geruchsreaction erzielt, also bei einem Volumverhältnisse etwa von 1 : 1 000 000 000. Verfasser weisen darauf hin, dass hier noch so geringe Mengen Mercaptan durch den Geruchssinn unzweifelhaft constatirt werden konnten, dass selbst die schärfste aller chemischen Methoden, die Spectralanalyse, weit in den Schatten gestellt wird, war im obigen Falle doch der Mercaptangehalt der Luft um $^{1}/_{250}$ geringer, als Bunsen und Kirchhoff die Grenze für Natrium fanden. (*Liebigs Ann. Chem. 239, 131.*) *C. J.*

Vom Auslande.

Zur Wirkung des Kupfers haben Versuche von Carles nicht uninteressante Beiträge geliefert. Veranlasst durch die bekannten Versuche von Pasteur, Schafe durch bestimmte Preventivimpfungen mit Virus gegen Milzbrandinfection unempfänglich oder wenigstens widerstandsfähiger zu machen, kam Carles auf den Gedanken, sich zu überzeugen, ob nicht durch tägliche Einführung von Stoffen mit bekannter antiseptischer Wirkung ein gleicher Schutzeffect erzielt werden könne. Zu diesem Behufe experimentirte er bei Schafen und Kaninchen mit Kupfersulfat, welches den Versuchsthieren entweder für sich in Lösung, oder mit dem Futter eingegeben, oder endlich gelöst subcutan applicirt wurde. Die erzielte Immunität war allerdings eine sehr bescheidene, allein immerhin waren die mit Kupfersulfat behandelten Thiere bei nachheriger Einimpfung von Milzbrandgift entschieden im Vortheil, da sie unter sonst gleichen Bedingungen entweder dem Gifte überhaupt nicht oder doch später als die anderen Thiere erlagen. Besonders interessant aber war die gemachte Beobachtung, dass Kaninchen und Schafe wochenlang täglich 0,01 bez. 0,05 g Kupfersulfat pro Kilo Körpergewicht ohne die geringste Störung ihres Befindens zugeführt erhalten können. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 497.*)

Die Entwicklung der Typhusbacillen in verschiedenen Medien ist von Pouchet experimentell verfolgt worden, wobei sich das ziemlich überraschende Resultat ergab, dass nicht nur die Entwicklungsbedingungen dieses pathogenen Mikroorganismus überhaupt sehr beschränkt, sondern dass seiner Vermehrung die an organischen Substanzen irgend welcher Art reichen Medien besonders ungünstig sind. So entwickeln sich beispielsweise die Typhusbacillen in Peptongelatine um so flotter, je geringer der Peptongehalt bemessen ist und je mehr derselbe sich 1 Procent nähert, also auf eine sehr geringe Grösse herabsinkt. Säuren, Kalium-, Ammoniak-, Kupfersalze beeinträchtigen die Entwicklung des Bacillus, ebenso sind Lösungen von Zucker und Albuminen ungeeignete Nährflüssigkeiten. Dagegen gedeiht derselbe in auffallendster Weise in einer Nährgelatine, zu deren Bereitung die

aus den gesäuberten Eingeweiden erhaltene Fleischbrühe verwendet wurde. Besonders der Darm liefert eine vorzugsweise zur Cultur von Typhusbacillen geeignete Nährflüssigkeit und es dürfte wohl zwischen diesem Umstand und der Thatsache, dass die pathologisch-anatomischen Veränderungen bei Typhus hauptsächlich im Darm gefunden werden, ein ursächlicher Zusammenhang vorhanden sein. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 498.*)

Adonis aestivalis ist nun auch von hervorragenden italienischen Aerzten auf ihren therapeutischen Werth experimentell geprüft worden und es weiss Albertoni hierüber Günstiges zu berichten. Seine Versuche erstreckten sich sowohl auf Thiere, als auch auf gesunde und kranke Menschen.

In Fällen von Herzklappeninsufficienz mit schwachem, unregelmässigem, sehr raschem Pulse, vermindertem arteriellem Drucke, Dyspnoë, spärlicher Harnabsonderung und beginnendem Oedem zeigte sich bei Anwendung der genannten Pflanze in Substanz nach einigen Tagen Rückkehr zum normalen Pulse, Erhöhung des Blutdrucks und Verschwinden der Athemnoth. Die Harnmenge stieg von 800 auf 3000 ccm im Tage.

Natürlich blieben diese günstigen Erfolge dann aus, wenn diejenigen anatomischen Substrate, auf welche überhaupt die Wirkung der Adonis sich beschränkt, also das Nierenepithel, sowie die Muskelfaser und die Nervenapparate des Herzens, schon tiefgreifende und nicht mehr rückgängig zu machende Veränderungen erfahren haben.

Die Tagesgabe beträgt 4—8 g der Pflanze in Pulver oder als Aufguss und es beginnen die beabsichtigten Wirkungen sich etwa vom dritten Tage der Anwendung an zu äussern. (*Annali di Chim. e di Farmacol. 1887, Nr. 4, pag. 198.*)

Flüssiges Vaselin, also ein dem Paraffinum liquidum der deutschen Pharmakopöe entsprechendes Product, wird von französichen Aerzten, so von Bocquillon, immer wieder als geeignetes Lösungsmittel für Brom, Jod und Phosphor empfohlen. Das Jod soll dabei seine reizenden Eigenschaften völlig verlieren und in dieser Form zu hypodermatischer Anwendung gelangen können. Das Paraffinöl nimmt bis zu 40 Procent Jod auf. Zur Verwendung als subcutane Injection kommt natürlich nicht eine derartige, sondern nur eine 1procentige Lösung. Auch von Phosphor soll das flüssige Paraffin 10 Procent aufnehmen.

Ferner wurde das flüssige Vaselin auch benutzt als Excipiens, wenn Quecksilberchlorür unter die Haut gebracht werden sollte. Man hat jedoch dabei unangenehme Erfahrungen gemacht, indem nach einigen Tagen locale Entzündung auftrat, so dass man wieder davon abgekommen ist. (*Soc. de Thér. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 396.*)

Opium in Verbindung mit Belladonna bei Diabetes hat Villemin ganz ausserordentliche Dienste geleistet. Ein junger Mann, welcher bis zu 14,5 l Harn mit einem Zuckergehalt von 5,8 Procent in 24 Stunden absonderte, also über 800 g Zucker in der bezeichneten Zeit producirte, erhielt zunächst täglich 0,1 g Extractum Belladonnae und 0,05 g Extractum Opii. Nach acht Tagen war die Harnmenge auf 10 l und ihr Zuckergehalt auf 4 Procent zurückgegangen. Die Dosis wurde nun allmählich auf 0,15 g der beiden Mittel erhöht und hierdurch die Tagesharnmenge auf 3—4 l mit einem Zuckergehalt von 0,2—0,5 Procent heruntergedrückt und zwar innerhalb zweier Monate. Als jetzt 8 Tage lang āā 0,2 g gegeben wurden, verschwand der Zucker im Harn vollständig. Eine mehrtägige Unterbrechung der Medication liess den Zuckergehalt sofort wieder auf 1,6 Procent steigen. Eine bestimmte Diät erwies sich bei der Behandlung mit jenen Mitteln als entbehrlich und es nahm das Körpergewicht des Kranken nach vierwöchentlicher Behandlung um 8 Kilo zu. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 385.*)

Die Synthese des Pyrrols ist nach einer Reihe keineswegs einfacher Versuche Ciamician und Silber gelungen. Sie liessen Chlor auf Succini-

mid einwirken und behandelten das so erhaltene Imid der Bichloromaleïnsäure mit Fünffachchlorphosphor. Das resultirende Perchlorür von der Zusammensetzung C^4Cl^7N liefert mit dem aus Zink und Essigsäure nascirenden Wasserstoff mit Leichtigkeit das Tetrachlorpyrrol. Die Abspaltung des Pyrrols aus dieser Verbindung stiess auf eine Reihe von Schwierigkeiten, bis man fand, dass man zunächst das Tetrajodpyrrol (Jodol) herstellen müsse. Zu diesem Behufe wurde das Tetrachlorpyrrol in alkoholischer Lösung mit der nothwendigen Menge Jodkalium zusammengebracht und das Reactionsproduct Tetrajodpyrrol in alkoholischer Kalilauge gelöst. Der nach dem Verjagen des Weingeists verbleibende Rückstand wurde im Rückflussapparat mit überschüssiger Kalilauge und Zinkstaub behandelt, wobei eine reichliche Ammoniakentwicklung stattfindet, worauf man im Dampfstrom destillirte. Die dabei mit übergehende ölige Flüssigkeit wurde für sich gesammelt und sowohl an ihrem Siedepunkt wie an ihrer Zusammensetzung und chemischen Reactionen als Pyrrol erkannt. (*Annali di Chim. e di Farmacolog. 1887, Nr. 4, p. 204.*)

Reduction des Nitrobenzol. — Dass Chinon in alkoholischer Lösung durch Insolation zu Hydrochinon reducirt werde, haben Ciamician und Silber schon vor längerer Zeit beobachtet. Dieselben dehnten ihre Versuche in dieser Richtung neuerdings auch auf andere Körper aus und fanden dabei, dass eine mehrere Monate dem directen Sonnenlichte ausgesetzte weingeistige Lösung von Nitrobenzol sich bräunte und saure Reaction annahm. Bei der fractionirten Destillation ging zunächst mit dem Weingeist etwas Acetaldehyd, dann ein grosser Theil des Nitrobenzol unverändert über. Wurde der jetzt noch verbleibende Theil mit Kali neutralisirt und dann im Dampfstrom weiter destillirt, so schwammen im Destillate schwere Anilintropfen, während eine andere chinolinartig riechende Basis in zu geringer Menge vorhanden war, um näher ihrer Natur nach bestimmt werden zu können. Die Bildung eines solchen Körpers erklärt sich leicht aus dem gleichzeitigen Vorhandensein von Anilin und Aldehyd. Es hat also eine Reduction von Nitrobenzol zu Anilin und dem bezeichneten Einfluss stattgefunden. (*Ann. di Chim. e di Farmacol. 1887, Marzo, p. 138.*)

Antimontartrat, nach der von Peligot früher angegebenen Methode durch Fällung einer concentrirten Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure mittelst Alkohol erhalten, erwies sich als ein Körper von wechselnder Zusammensetzung und verschiedenem Antimongehalt. Guntz empfiehlt dagegen ein anderes Verfahren, welches darin besteht, überschüssiges Antimonoxyd mit einer reinen Weinsäurelösung zu kochen, wobei unter keinen Umständen mehr als 2 Aeq. Antimonoxyd auf 5 Moleküle Weinsäure in Lösung gehen. Der Gehalt der letzteren an beiden Bestandtheilen wurde volumetrisch bestimmt. Wird diese Lösung im Wasserbade zur Syrupconsistenz eingeengt, so bildet sich beim Erkalten ein krystallinischer Niederschlag von Antimonbitartrat, welches durch Waschen mit absolutem Alkohol rein erhalten wird. Noch einfacher gelangt man zu demselben, wenn man die ursprüngliche Lösung direct zur Trockene verdampft und die hinterbleibende feste Masse mit absolutem Alkohol behandelt, welcher die überschüssige Weinsäure auszieht und das Antimonbitartrat in Form weisser Krystallschuppen zurücklässt, welche die Zusammensetzung $C^4H^5(SbO)O^6$ zeigen, wenn sie bei 100° völlig ausgetrocknet wurden. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 514.*)

Aethylaldehyd wirkt auf polyvalente Phenole je nach den näheren Umständen verschieden. Am Brenzcatechin, Resorcin und Pyrogallol ist dies von Causse nachgewiesen worden. Versetzt man eine Auflösung von 10 Theilen Pyrogallol in 100 Theilen Wasser mit 2 Theilen Schwefelsäure und erwärmt auf 60°, um dann allmählich eine ausreichende Menge verdünnten Aldehyd zufliessen zu lassen, so erfolgt zunächst nur Bräunung der Flüssigkeit. Plötzlich tritt darin unter Selbsterwärmung Trübung ein und

binnen Kurzem bildet der ganze Kolbeninhalt eine braune, voluminöse, schwammige Masse.

Wenn man aber jener nämlichen auf 60° erwärmten und mit Aldehyd versetzten Lösung von Pyrogallol allmählich 5 ccm Schwefelsäure in Form einer Lösung von 1 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Natriumsulfat in 9 Th. Wasser hinzufügt, so werden sehr schöne und leicht isolirbare Krystalle erhalten.

Werden endlich 10 Theile Kaliumbisulfat in 100 Th. Wasser gelöst, 10 Theile Resorcin und 15 Theile eines 20procentigen Aldehyds bei gewöhnlicher Temperatur zugegeben, so bedecken sich die Gefässwandungen mit reichlichen, feinen, farblosen Krystallen. Die Analyse dieser Ausscheidungen ergab für das Reactionsproduct eine dem Sesquihydrat des Acetats sehr nahe stehende Formel. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 554.*)

Emetinbestimmung in der Ipecacuanha und ihren Auszügen empfiehlt Lignon, welcher offenbar mit den Methoden von Flückiger und Dieterich noch nicht bekannt war, bez. deren Publicationen nicht gelesen hat, in folgender Weise auszuführen. Von der gepulverten Wurzel werden 25 g in einer Reibschale mit 25 g Wasser und 20 g Kalkhydrat angerieben, worauf man die pulverförmige Mischung in einem Aetherextractionsapparat mit 300 ccm stärkstem Aether erschöpft, wozu etwa 3 Stunden erforderlich sind. Der Auszug wird filtrirt, ein aliquoter Theil desselben mit 10 ccm $^1/_2$-Zehntel-Normalschwefelsäure und einigen Tropfen eines concentrirten Campechenholzauszugs versetzt, umgeschüttelt und so lange $^1/_2$-Zehntel-Normalammon zugegeben, bis die gelbe untere wässerige Schicht sich röthlich zu färben beginnt. Jedes Cubikcentimeter dieser Ammoniaklösung, welches man weniger verbraucht, als 10 ccm, entspricht 0,0124 g Emetin, woraus sich die Gesammtrechnung von selbst ergiebt.

Handelt es sich um Extractum Ipecacuanhae, so werden 5 g desselben mit 5 ccm Wasser angerieben, dann 25 g Kalkhydrat zugegeben und sonst die gleichen Operationen ausgeführt. Zu bemerken ist, dass man von jedem Austrocknen oder Erwärmen der Mischung mit Kalk abzusehen hat. Bei diesem Verfahren gab eine gute Handelssorte Ipecacuanha etwa 6 Procent Emetin. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 550.*)

Die Prüfung des Chininsulfats beschäftigte die Pariser Société de Pharmacie wieder in ihrer Sitzung vom 2. Febr. d. J. Zum Verständniss der nachfolgenden Mittheilungen aus den betreffenden Verhandlungen sei bemerkt, dass der französische Codex die Kerner'sche Probe adoptirt hat mit der Bestimmung, dass 2 g Chininsulfat mit 20 g warmem Wasser ausgezogen werden und 5 ccm des bei 15° gewonnenen Filtrats mit 7 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,960 spec. Gew. eine auch nach 24 Stunden noch klare Mischung geben sollen.

Marty, der Berichterstatter der ad hoc eingesetzten Commission, theilt als deren Antrag mit, dass an jener Prüfungsvorschrift nur die einzige Aenderung vorgenommen werden soll, die Temperatur des warmen Wassers auf 60° zu präcisiren. Crinon möchte die Auszichtemperatur auf 60° erhöht wissen, während umgekehrt Marty es für unzulässig hält, von den Fabrikanten einen höheren Reinheitsgrad zu verlangen, als es der Codex thut. Ferraud plädirt für die ausdrückliche Nennung eines bestimmten zulässigen Maximalgehaltes an fremden Alkaloïden, was mit Recht als verkehrt zurückgewiesen wird, da es gar nicht gleichgültig sein kann, welche Nebenalkaloïde vorhanden sind. Petit möchte bei 100° das Sulfat ganz gelöst wissen. Jungfleisch zeigt, dass dann beim Wiedererkalten eine erhebliche Menge der Nebenalkaloïde mit dem Chininsulfat auskrystallisirt, und beweist auch die der polarimetrischen Bestimmung anhaftenden Fehler. Endlich plädirt er für die schwere Krystallform des reinen Salzes, dessen entschiedene Bevorzugung er für Pflicht der Apotheker erklärt. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV. p. 442.*)

(Die neuesten Publikationen von Hesse und Kerner über diesen Gegenstand waren damals allerdings noch nicht erschienen).

Die Prüfung des Chininsulfats auf Nebenalkaloïde mittelst Kaliumchromat nach de Vrij ist von diesem selbst modificirt worden. Hiernach sollen jetzt 2 g Chininsulfat in 80 ccm kochendem Wasser gelöst und dann 10 ccm einer Lösung von 5 g neutralem Kaliumchromat in 100 ccm destillirtem Wasser zugesetzt werden. Man hält nun die Mischung nach dem Abkühlen zwei Stunden lang auf einer Temperatur von nicht über 15° und filtrirt von dem ausgeschiedenen Chininchromat ab. In der Flüssigkeit gelöst befindet sich hiervon nur eine geringe, nämlich 0,0378 g auf 100 g betragende Spur. Wird daher mit einigen Tropfen Natronlage alkalisch gemacht, so tritt weder sofort, noch beim Erhitzen auf 100°, noch endlich beim Wiedererkalten die geringste Trübung oder Ausscheidung ein — vorausgesetzt, dass das verwendete Chininsulfat ganz frei von Cinchonidin war, oder doch weniger als 1 Procent von diesem Nebenalkaloïd enthielt. Grösserer Gehalt hieran führt, je nach seinem Umfange, entweder alsbald auf den Zusatz der Natronlauge oder während des nachfolgenden Erhitzens Trübung herbei. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 360.*)

Den relativen therapeutischen Werth der Chininsalze hat Boymond durch eine Tabelle anschaulich gemacht, deren wichtigere Daten nachstehend wiedergegeben sind.

Chininsalz	Aequivalent	Procentgehalt an			Wasserbedarf zur Lösung v. 1 Theil Salz
		Chinin	Säure	Wasser	
Hydrat . . .	378	85,72	—	14,28	1670
Acetat	384	84,37	15,63	—	sehr viel
Chlorhydrat . .	396,5	81,71	9,21	9,08	21,4
Lactat	414	78,26	21,74	—	10,29
Bromhydrat . .	423	76,60	19,15	4,25	45,02
Valerianat . .	426	76,06	23,94	—	33,70
Sulfat	436	74,31	11,24	14,45	581,00
Sulfovinat . .	455	71,20	28,80	—	3,30
Arseniat . . .	934	69,38	15,21	14,41	sehr viel
Salicylat . . .	471	68,79	29,30	1,91	863
Citrat . , . .	966	67,08	19,86	13,06	820
Bibromhydrat .	540	60,67	30,34	8,99	6,33
Bisulfat . . .	548	59,12	17,89	22,99	8,81
Ferrocyanhydrat	576	56,25	37,56	6,25	sehr viel
Bijodhydrat . .	579	55,95	44,05	—	?
Tannat. . . .	1434	22,60	67,36	10,04	800
Ferrocitrat . .		durchaus wechselnd			

Von den vorgenannten Salzen hat das Acetat nur in der spanischen, das Bijodhdrat nur in der griechischen, und von den übrigen Salzen das Sulfat allein in sämmtlichen Pharmakopöen Aufnahme gefunden. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 449.*)

Zur Kenntniss der Alkaloide liefert Oechsner de Coninck einen Beitrag. Wenn man auf die Verbindungen der Chinolin- und Pyridinbasen mit den Jodiden von Methyl, Aethyl u. s. w. Kalilauge einwirken lässt, so erhält man sehr empfindliche Farbenreactionen, welche zum Nachweis jener Basen sehr geeignet sind und mit anderen Aminbasen nicht erhalten werden. Da man Sparteïn und Nicotin als Dipyridinbasen ansieht, so schien es inter-

essant, die Richtigkeit dieser Anschauung an der Hand jener vorbeschriebenen Reaction zu prüfen. Für Sparteïn war das Resultat ein negatives. Dagegen wurde beim Erwärmen von Nicotin mit überschüssigem Jodäthyl unter lebhafter Einwirkung als Reactionsproduct eine feste, gelbliche, durchscheinende Verbindung erhalten, welche in ihrer dunkelbraunen, weingeistigen Lösung zwei Stunden mit Kalilauge im Dampfbad erhitzt, eine erst granatrothe, dann carminrothe Färbung annahm, die sich beim Ansäuern mit Salzsäure zunächst nicht veränderte, aber nach 24 Stunden in Orangegelb überging. Damit scheint die Verwandtschaft des Nicotins mit den Pyridinbasen noch wahrscheinlicher gemacht. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 436.*)

Die Veränderung der Instrumente aus vulkanisirtem Kautschuk sind nur zu bekannt. So werden Drainröhren, welche vollkommen weich und elastisch waren, schon nach einigen Monaten ruhigen Liegens härter, unelastisch, zuletzt brüchig. Balland hat beobachtet, dass der Beginn dieser Veränderung sich durch das Erscheinen weisslicher Flecken an der Oberfläche kenntlich macht, die sich rasch verbreitern, langsamer auch nach der Tiefe hin fortschreitend. Es sind diese Erscheinungen Folge einer sehr langsamen Entstehung von Schwefelsäure aus dem Schwefel des vulkanisirten Kautschuks unter dem Einflusse feuchter Luft, ein Vorgang, welcher wesentlich begünstigt wird durch die Eigenschaft des Kautschuks, seinen Wassergehalt je nach dem Feuchtigkeitszustand der umgebenden Luft zu ändern in einem Umfang, welcher sich innerhalb zweier Gewichtsprocente des Kautschuks bewegt. Man verhindert jenen Uebelstand, indem man etwa alle zwei Monate die betreffenden Gegenstände längere Zeit in reines oder schwach alkalisches Wasser legt, wie ja auch bekanntlich Wasserleitungsschläuche aus Gummi, wenn regelmässig benutzt, sehr lange gut bleiben. (*Journ. Pharm. Chem. 1887, T. XV, p. 419.*)

Die Wirkung von Fluoriden auf Thonerde ist von Frémy und Verneuil studirt oder, besser gesagt, experimentell untersucht worden bei Arbeiten, welche behufs künstlicher Gewinnung von Mineralien unternommen waren. Dabei zeigte sich, dass in Folge der angedeuteten Wechselwirkung die Thonerde in krystallinische Form übergeht und zwar nicht nur, wenn Fluorbaryum oder Fluorcalcium mit Thonerde gemischt geglüht werden, sondern auch bei folgendem Verfahren. Auf den Boden eines Platintiegels bringt man reines natürliches Fluorcalcium, also Flussspath, darüber eine mit zahlreichen sehr feinen Löchern versehene Siebplatte von Platin und auf diese reine, durch Glühen von Ammoniakalaun gewonnene Thonerde mit einem geringen Zusatz von Chromsäure. Nach mehrstündigem Glühen im Gebläseofen und Erkaltenlassen findet man unten geschmolzen gewesenen Flussspath und über der Siebplatte beinahe die ganze Thonerdemenge in zwar kleine, aber vorzüglich ausgebildete Rubinkrystalle verwandelt. Somit war die Berührung mit den Verflüchtigungsproducten von Fluorcalcium hinreichend zur Ueberführung der Thonerde in krystallinische Form, eine Erfahrung, welche wohl vielfacher Verwerthung bei Herstellung künstlicher Edelsteine fähig sein dürfte. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 401.*)

Doppelphosphate und Arseniate von Natrium und Strontium sind von Joly isolirt worden. Wenn man die Lösungen von 1 Aeq. Dinatriumphosphat in 6 l Wasser und von 2 Aeq. Strontiumchlorid in 4 l Wasser zusammenbringt, so erfolgt die Wechselwirkung in 3 Abschnitten. Der erste sehr kurze entspricht der unmittelbaren Entstehung eines gelatinösen dreibasischen Niederschlags, während des zweiten geht eine Krystallbildung vor sich und während des dritten vollzieht sich eine sehr langsame Umbildung des Niederschlags in Distrontiumphosphat unter gleichzeitigem Verschwinden der vorherigen sauren Reaction auf Lackmuspapier. Zwischen dem zweiten und dritten Vorgang findet eine durch Stehenbleiben des Thermometers kennt-

liche Pause statt, welche man zur Isolirung des vorher gebildeten krytallinischen Productes benutzen kann. Das letztere besteht aus kleinen würfelförmigen Krystallen, welche, in Wasser beinahe unlöslich und beim Waschen damit in ihrer Zusammensetzung unveränderlich, sich nach der Formel $PO^4SrNa + 9H^2O$ gebildet zeigen.

Ein entsprechend zusammengesetztes Arseniat kann in voluminösen Krystallen erhalten werden, wenn man die vorbeschriebene Procedur unter Benutzung von Dinatriumarseniat ausführt. Hierbei bleibt zwar anfänglich jede sichtbare Reaction und Bildung eines Niederschlags aus, doch findet die Ausscheidung eines solchen in krystallinischer Form beim Reiben der inneren Gefässwand alsbald, oder bei ruhigem Stehen innerhalb 24 Stunden statt, in welchem letzteren Falle grosse würfelförmige Gestalten von der bezeichneten Zusammensetzung und gleichem Wassergehalte erhalten werden. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 512.*)

Die Wirkung der Salpetersäure auf die Löslichkeit der Alkalinitrate hat Engel an dem Natriumnitrat verfolgt. Dabei zeigte sich, dass aus einer gesättigten Lösung des letzteren durch jedes Aequivalent zugemischter Salpetersäure 1 Aequivalent Natriumnitrat ausgeschieden wird. Aehnliches wurde früher für die Alkalichloride und die Salzsäure festgestellt. Dort wie hier findet die Ausscheidung Aequivalent gegen Aequivalent statt, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass bei allmählich steigendem fortgesetztem Zusatz von Säure eine immer grössere Wassermenge zu der Flüssigkeit kommt, der Sättigungsgrad derselben mit Salz hierdurch eine Verschiebung erleidet und dem entsprechend die zuzusetzenden Säuremengen, um eine gleiche Salzausscheidung zu erreichen, eine Aenderung erfahren müssen. Der Autor ist der Ansicht, dass bei diesem Vorgange physikalische und chemische Kräfte ins Spiel kommen und zwar würde die physikalische Wirkung allein und unabhängig von der chemischen zur Geltung kommen, so lange die Menge der zugesetzten Säure noch verhältnissmässig gering ist. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 512.*)

Die Respirationsgase auf Kohlensäuregehalt zu untersuchen, haben Hanriot und Richet einen sehr einfachen und bequemen Apparat construirt, welcher gestattet, gleichzeitig auch die verbrauchte Sauerstoffmenge der inspirirten Luft zu controliren. Zunächst passirt die einzuathmende Luft einen sehr sorgfältig construirten, nach dem Princip der Gasuhren eingerichteten Gasmesser. Ferner geht die ausgeathmete Luft durch zwei ähnliche Gasmesser, zwischen denen eine lange mit kleinen Glasstückchen, welche mit Kalilauge benetzt sind, gefüllte Röhre zur Absorption der Kohlensäure sich befindet. Es ist klar, dass die Differenz zwischen den vom ersten und vom dritten Gasmesser angegebenen Zahlen auf Rechnung des bei der Athmung verbrauchten Sauerstoffs kommt, während der Unterschied zwischen den vom zweiten und vom dritten Gasmesser registrirten Raummengen die ausgeathmeten Volumina Kohlensäure angiebt. Controlversuche lehrten, dass der Fehler bei einer Menge von 6800 ccm Kohlensäure in 200 Liter Luft nur 50 ccm = 2,2 Procent beträgt. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 381.*)

Die Collodiumbereitung begegnet mitunter dadurch einigen Schwierigkeiten, dass beim Aufgiessen des Aetherweingeists auf die Schiessbaumwolle sich die Oberfläche der letzteren alsbald in Folge hier eingetretener Lösung mit einer klebrigen Schicht bedeckt, welche das weitere Vordringen des Lösungsmittels hindert, so dass selbst bei kräftigem Durchschütteln die völlige Lösung der Wolle und Aufhellung der Flüssigkeit nicht recht von Statten geht, sondern das Collodium noch lange Zeit flockig erscheint. Man hat bislang mehr oder minder bedenkliche Auskunftsmittel vorgeschlagen, von denen die Vermehrung des Lösungsmittels, wenngleich nicht ohne Einfluss auf die Consistenz des Präparats, noch das unschuldigste ist, während der

empfohlene Zusatz von Salpeteräther entschieden zu missbilligen ist wegen der diesem Körper zukommenden irritirenden Wirkung. Nun hat Chevreau gefunden, dass sich der beschriebene Missstand in der allereinfachsten Weise dadurch umgehen lässt, dass man zuerst den reinen Aether auf die Nitrocellulose giesst und erst, nachdem vollständige Durchfeuchtung derselben mit dem Aether stattgefunden hat, den Weingeist zugiebt. Die Lösung erfolgt dann momentan und vollständig. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 556.*)

Die Chaptalisirung der Weine, d. h. der Zusatz von Zucker zum zuckerarmen Traubensaft schlechter Jahrgänge vor der Gährung lieferte nur zu oft nicht das erwartete Resultat, indem die Gährung stürmisch und begleitet von unerwünschten zur Säuerung führenden Nebengährungen verläuft, auch der erzielte Alkoholgehalt weit hinter der Rechnung zurückbleibt. Vergleichende Versuche von Klein und Fréchou lehrten, dass diesem Uebelstande mit absoluter Sicherheit begegnet werden kann durch vorherige Invertirung des Rohrzuckers. Ist derselbe durch etwa einstündiges Kochen mit 0,2 bis 0,5 Procent Schwefelsäure oder 1 Procent Weinsäure in seiner 50procentigen Lösung in Glykose übergeführt und wird dann erst in der Menge von 10 kg auf 100 Liter Most verwendet, so verläuft die Gährung durchaus regelmässig und es resultirt ein klares Getränk von reinem Weingeruch, dessen Gehalt an freier Schwefelsäure durch Zusatz einer entsprechenden Menge Calciumcarbonat beseitigt werden kann, ohne den innerhalb der nach französcher Uebung zulässigen Grenzen liegenden Gehalt von 0,4 g Calciumsulfat im Liter zu übersteigen. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 361.*)

Zur Thonerdebestimmung im Wein bedient sich L'Hote des nachstehenden, sehr exacten, aber für ein pharmaceutisches Laboratorium wohl wenig geeigneten Verfahrens. Man dampft 250 ccm Wein in einer Platinschale zur Syrupconsistenz ein, setzt concentrirte Schwefelsäure zu, verkohlt und verascht in einem Glühofen bei mässiger Hitze. Die hinterbleibende Asche wird in 15 ccm Salpetersäure aufgenommen und dann ein Volumen von 100 ccm einer Lösung von Ammoniumnitromolybdat zugesetzt, welche im Liter 50 g Molybdänsäure enthält, worauf man zum Sieden erhitzt. Das vom Phosphormolybdat getrennte Filtrat wird mit einem Ueberschuss von Ammoniak und Schwefelammonium versetzt, wodurch das Molybdän in Lösung gehalten, Thonerde und Eisen aber gefällt wird. Der auf dem Filter gesammelte Niederschlag wird zunächst an freier Luft in einem Platinschiffchen erwärmt und dann im Wasserstoffstrom erhitzt, wodurch das Eisenoxyd reducirt wird, worauf man durch einen Strom von Chlorwasserstoff bei Rothgluth das Eisen als Chlorid wegführt. Der verbleibende Rückstand ist reine Thonerde, welcher man etwaige Spuren von Kieselsäure durch Anfeuchten mit einem Tropfen Flusssäure und Schwefelsäure mit nachfolgendem Rothglühen entzieht.

Spanische und französische, gegypste und nichtgegypste Weine gaben hierbei 0,016 — 0,032 g Thonerde pro Liter. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 452.*)

Aechtes Kirschwasser gehört nach den Untersuchungen von Rocques im Pariser städtischen Laboratorium dort zu den seltenen Ausnahmen. Der Genannte verschaffte sich aus französischen und deutschen Productionsgegenden unzweifelhaft ächte Proben. Bei denselben bewegte sich der Alkoholgehalt zwischen 49 und 52,5 Procent, die Acidität auf Schwefelsäure berechnet zwischen 0,2 und 1,42 Procent, der Cyanwasserstoffgehalt zwischen 25 und 110 mg im Liter. Der abdestillirte Weingeist färbte sich über Schwefelsäure geschichtet stets stark gelb. Von allen in Paris gekauften Sorten entsprachen nur 10 Procent den sich aus obigen Zahlen ergebenden Forderungen. Der Alkoholgehalt derselben überstieg nie 41 Procent, von Säuren waren nur unbestimmte Spuren vorhanden, Cyanwasserstoff fehlte gänzlich

und beim Ueberschichten von Schwefelsäure mit dem abdestillirten Weingeist wurde entweder gar keine oder nur eine schwache röthlichgraue Farbe erhalten. Diese Fabrikate waren entweder Mischungen von verdünntem Weingeist mit sehr wenig ächtem Kirschwasser oder letzteres blieb gänzlich weg und wurde durch eine geringe Zuthat von Bittermandelöl ersetzt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 483.*)

Filtrirpapier, mit Gyps beschwert, scheint eine moderne Fälschung zu sein, wenigstens hat Padé in solchem einen 7 Procent übersteigenden Gehalt an Calciumsulfat nachgewiesen, was auf einen Bogen des untersuchten Papieres im Gewicht von 13,5 g etwa 1 g Gyps bedeutet. Bei der nicht unerheblichen Löslichkeit des Calciumsulfats in Säuren, sowie auch schon in Wasser, ist eine solche Beimischung im Filtrirpapier von den nachtheiligsten Folgen. Man denke nur an den Fall einer Untersuchung von Wein auf stattgehabtes Gypsen mittelst Chlorbaryumlösung. Hier wird nothwendig alles Calciumsulfat des Papiers, soweit es in Lösung gegangen ist, als Schwefelsäuregehalt des Weins verrechnet werden und diesen somit weit bedenklicher erscheinen lassen, als er in der That ist. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 437.*)

Eine explosive Mischung von sehr heftiger Wirkung lernte Cavazzi kennen, als er 0,2 g eines Gemenges von Kaliumnitrat mit Natriumhypophosphit in einem Reagircylinder bis zum Schmelzen erhitzte, wobei ein Knall von der Stärke eines Pistolenschusses erfolgte und das Glas in die kleinsten Splitter zerrissen wurde. Die Explosion tritt schon ein, wenn auf 1 Theil Natriumhypophosphit 3 Theile Salpeter genommen werden, erreicht aber das Maximum ihrer Stärke bei einem Gemenge aus gleichen Gewichtstheilen beider Stoffe. In diesem Fall liefert 1 g der Mischung bei der Explosion 260 ccm gasförmige Producte, bestehend aus Wasserdampf, Untersalpetersäure und Stickoxyd, auf Normaldruck und Temperatur berechnet, nach der hypothetischen Gleichung: $NaH^2PO^2 + 2NaNO^3 = H^2O + NO + NO^2 + Na^3PO^4$.

Eine practische Verwendung derartiger Mischung scheint ausgeschlossen, da einerseits die Alkalihypophosphite zu theuer und andererseits mit der unangenehmen Eigenschaft der Hygroscopicität und Zerfliesslichkeit behaftet sind. (*Gaz. chim. ital. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 516.*)

Gewichtsveränderungen während analytischer Wägungen sind von Papasogli theoretisch vorausgesehen und experimentell nachgewiesen worden. Derselbe hatte nämlich bei anderen calorischen Untersuchungen gefunden, dass mit jeder Veränderung im Feuchtigkeitsgehalt der einen festen Körper umgebenden Atmosphäre eine Veränderung seiner Temperatur während einer gewissen Zeitgrösse verbunden ist. Dadurch war es wahrscheinlich geworden, dass Hand in Hand damit auch eine Veränderung des oberflächlichen Feuchtigkeitszustandes der festen Körper gehen würde. In der That wurde constatirt, dass diejenige Schale einer feinen analytischen Wage etwas schwerer wurde und einen Ausschlag von Bruchtheilen eines Milligrammes gab, vor welcher das Glasthürchen einige Minuten geöffnet wurde, nachdem man vorher den Feuchtigkeitsgrad der Luft im Gehäuse durch die gewöhnlichen Mittel auf ein Minimum gebracht und sich von vollständiger Gleichheit der inneren und äusseren Temperatur überzeugt hatte. Aehnliches trat noch in verstärktem, bis zu 0,3 Procent des Körpergewichts gesteigertem Grade ein, wenn sich auf der betreffenden Waagschale pulverförmige, nicht hygroskopische Körper befanden. Wägungen sind also stets bei geschlossenem Wagkasten zu Ende zu führen. (*L'Orosi, 1887, Aprile, p. 109.*)

Calcium-Gummiphosphat. — Der Unlöslichkeit des Calciumphosphats sucht man bei seiner therapeutischen Verwendung bekanntlich durch Vereinigung mit Säuren, wie Salzsäure, Milchsäure oder Citronensäure zu begegnen, wodurch die Calciumverbindungen dieser letzteren Säuren neben

löslichem saurem Calciumphosphat entstehen. Man ist somit genöthigt, ausser dem letzteren noch eine nicht unerhebliche Menge eines weder erwünschten, noch immer in seiner Wirkung unbedenklichen anderen Calciumsalzes in den Organismus einzuführen. Sambuc macht daher den Vorschlag, das Gummi, d. h. die Arabinsäure desselben zur Lösung des Calciumphosphats zu verwenden und hierzu in folgender Weise zu verfahren.

Man löst 300 g einer reinen Gummisorte, mit Vortheil Senegalgummi, in 600 g Wasser, setzt 24 g Salzsäure von 1,18 spec. Gewicht zu, und bringt die Flüssigkeit in einen nicht über 15 mm weiten Dialysator. Bei häufigem Wechsel des umgebenden Wassers ist die Dialyse innerhalb zweier Tage beendet, d. h. die im Gummi mit der Arabinsäure verbunden gewesenen Basen Kali, Kalk und Magnesia sind als Chloride weggegangen und eine Lösung reiner Arabinsäure ist zurückgeblieben. Man setzt derselben nun diejenige Menge von Calciumphosphat nach dem Auswaschen noch feucht zu, welche man erhalten hat durch Fällen einer Lösung von 66 g völlig unverwitterten Natriumphosphats mit einer Lösung von 40,5 g krystallisirtem oder 21 g geschmolzenem Chlorcalcium. Da die Arabinsäurelösung im Dialysator Wasser von aussen her aufgenommen hat und das feuchte Calciumphosphat auch ziemlich viel Wasser umschliesst, so beträgt das Gesammtvolumen der Flüssigkeit, in welcher sich das Calciumphosphat rasch auflöst, etwa 1,5 l, was einem Gehalt von etwa 2 Procent Calciumphosphat entspricht.

Diese Lösung von Calciumphosphat ist also frei von allen fremden Salzen, schmeckt nicht unangenehm, hat aber leider den Fehler, sich nicht über einen Monat unzersetzt zu halten. Sambuc selbst meint daher, dass ein unter 6 Atmosph. Druck gesättigtes Sodawasser, welches pro Siphon nahezu 2 g Calciumphospat löst, auch dienen könne. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 411.*)

Diabetes behandelt Martineau schon seit Jahren mit arsenikhaltigem Lithionwasser. Einer Siphonfüllung werden 0,20 g Lithiumcarbonat und 15 g einer Lösung von 0,20 g Natriumarseniat in 500 g Wasser zugesetzt und diese Portion medicamentöses kohlensaures Wasser auf dreimal innerhalb eines Tages mit den Mahlzeiten genommen. Bei dieser Behandlung seien von 70 Diabetikern 67 geheilt worden. (*Journ. de Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 445.*) Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten, insbesondere den Nutzpflanzen, bearbeitet unter Mitwirkung zahlreicher hervorragender Fachgelehrten von A. Engler und K. Prantel. Leipzig. Verlag von Wilh. Engelmann. 1887.

Von diesem schon früher besprochenen vortrefflichen botanischen Werke sind die 3., 4. (Doppelheft), 5. und 6. Lieferung ausgegeben. In der dritten bringt Prof. Engler-Breslau, unter dem Vorbehalt, später ein dem ganzen Werke voranzusetzendes Kapitel über die Prinzipien der systematischen Anordnung der Pflanzen zu liefern, als Einleitung eine gedrängte Uebersicht über das natürliche Pflanzensystem. Dieselbe enthält jedoch nur die grösseren Abtheilungen und Klassen des Pflanzenreichs, von einer Aufführung der Familien ist abgesehen, da die Untersuchungen und Arbeiten über viele noch nicht abgeschlossen. In fesselnder und belehrender Weise wird über die Weiterentwickelung des natürlichen Systems, an dessen Aufbau zu einem

gut fundamentirten Gebäude eine Reihe namhafter Gelehrten sich betheiligen, berichtet. Seite 6—27 folgen dann die Cycadaceae (Sago- und Farnpalmen) von A. W. Eichler. Nach Angabe der betreffenden wichtigsten Literatur werden der Reihe nach die Merkmale der Vegetationsorgane (Wurzel, Blätter) besprochen und die anatomischen Verhältnisse, bearbeitet von Prof. Prantel-Aschaffenburg, erörtert. An schliesst sich der Bericht über deren geographische Verbreitung und verwandtschaftliche Beziehungen, den Schluss bildet die Eintheilung der Familie und die Aufzählung nebst Beschreibung der fossilen Gattungen. Seite 29—96, Schluss der 4. Lieferung, handelt von den Coniferen, bearbeitet von Prof. A. W. Eichler (†) und A. Engler-Breslau. In der 5. Lieferung finden wir die Fortsetzung von den Palmen, bearbeitet von O. Drude-Dresden, in der 6. den Schluss der Liliaceae von A. Engler und den Anfang der Haemodoraceae von Pax-Breslau. Ich darf mich hier auf die Angabe des Inhaltes beschränken, die Namen der Mitarbeiter an diesem Werke, wie die der Verfasser der in den vier vorliegenden Lieferungen enthaltenen Kapitel bürgen dafür, dass derselbe den höchsten wissenschaftlichen Anforderungen Rechnung trägt. Dasselbe ist aber nicht allein für specielle Fachgelehrte berechnet, Allen, die sich für Botanik näher interessiren und mit derselben vertraut sind, wird das schöne Werk eine Quelle der Belehrung und des Genusses werden. Wesentlich gefördert wird das Verständniss durch die in grosser Zahl beigegebenen vortrefflichen Abbildungen, analytische, wie auch Habitusbilder, die bisher nur in theuren Werken zu finden und Wenigen zugänglich waren. Der auf ℳ 1,50 pro Lieferung festgesetzte Subscriptionspreis macht dasselbe auch weniger Bemittelten zugänglich. Die äussere Ausstattung ist eine dem Inhalt angemessene.

Jena. *Bertram.*

Gift und Gegengift. Ein Hülfsbuch für vorkommende Vergiftungsfälle von Cracau. Leipzig. Verlag von Hermann Dürselen. 1887.

Unter obigem Titel bringt Verf. vorliegendes circa 450 S. in Octav fassendes Werk, in der Hoffnung insofern einem wirklichen Bedürfniss abzuhelfen, als in demselben Alles vereinigt, was bisher in medicinischen und pharmaceutischen Kalendern, medicinischen Zeitschriften etc. zerstreut niedergelegt. In der 18 S. fassenden Einleitung, die unbeschadet des sonstigen Werthes des Buches um die Hälfte gekürzt werden könnte, werden zunächst die Begriffe „Gift und Gegengift" klar gelegt, über Eintheilung der ersteren und Anwendung der letzteren und Verhalten bei vorkommenden Vergiftungsfällen Auskunft gegeben. Von S. 10 an spricht sich Verf. darüber aus, wie sich der Apotheker bei solchen zu verhalten, was ihm zu thun erlaubt und was nicht, wie weit seine Befähigung zur Beurtheilung dergl. Fälle reiche u. s. w., Auslassungen, gegen die der deutsche Apothekerstand Verwahrung einlegen muss, die Verfasser sich hätte ersparen können. Der gewissenhafte Apotheker ist mit den einschlägigen Gesetzen hinlänglich vertraut und weiss wie weit seine Befugniss geht! S. 18—296 werden nun alphabetisch geordnet in grosser Vollständigkeit alle die verschiedenen Stoffe und Körper vorgeführt, denen mehr oder weniger giftige, oder doch auf die Gesundheit schädlich einwirkende Eigenschaften zugeschrieben werden und in Haushalt, Handel und Gewerbe etc. zu den Menschen in Beziehung kommen können. Zunächst wird über Vorkommen, resp. Darstellung und Wirkung berichtet, auf die betreffenden Gegengifte hingewiesen und bezüglich der ersten Behandlung in einzelnen Fällen Anweisung gegeben. Hieran schliesst sich eine Zusammenstellung der wichtigeren Gegengifte mit Angaben über Verwendung, sowie auch etwa vorzunehmender Manipulationen. Weiter wird eine Reihe von Stoffen aufgeführt, die zwar nicht giftig, aber Träger von Giften werden, oder durch Zersetzung giftige Eigenschaften annehmen können. S. 359—421 folgt eine Aufzählung der bekannteren Geheimmittel nebst Angabe ihrer Be-

standtheile, soweit dieselben nachgewiesen sind. Zum Schluss werden die hauptsächlichsten Vergiftungserscheinungen bezeichnet und dabei auf die Stoffe hingewiesen, welche dergleichen hervorzurufen pflegen. Die Zusammenstellung ist übersichtlich und berücksichtigt sicher die meist vorkommenden Fälle. Verf. erklärt in der Vorrede ausdrücklich, dass das Werk als Hülfsbuch zu betrachten, nicht als Lehrbuch, und wendet sich bezüglich der Aufnahme namentlich an die Herren Aerzte, für die es demnach vorzugsweise geschrieben zu sein scheint.

Jena. Dr. *Bertram.*

Praktische Anleitung zum Photographiren bei Magnesiumlicht, von J. Gaedicke und A. Miethe. Berlin. Verlag von Rob. Oppenheim. 1887.

Nachdem im allgemeinen Theil — Seite 1—14 — über die verschiedenen Versuche berichtet, die zu dem Behufe unternommen, sich beim Photographiren vom Tageslicht möglichst unabhängig zu machen, für dasselbe Ersatz in einem künstlichen Licht — elektrisches Bogen- und Glühlicht, Kalk-, Gas-, Petroleum- und Magnesiumlicht — zu finden und auf die dabei eintretenden Hindernisse hingewiesen, wird speciell auf das letztere eingegangen. Im praktischen Theil — S. 14—33 — erörtern dann die Herren Verfasser ein von ihnen neu in die Photographie einführtes Verfahren, von dem sie behaupten, dass durch dasselbe alle die früher angeführten Hindernisse und Störungen mit einem Schlage beseitigt würden. Die hierzu erforderlichen Einrichtungen und Apparate werden beschrieben und durch beigegebene Zeichnungen erläutert und die dabei vorzunehmenden Manipulationen besprochen. In einem Nachtrage sind Bezugsquelle und Preise für die betreffenden Utensilien und Materialien angegeben.

Jena. *Bertram.*

Anleitung zur Doppelten Buchführung für Apotheker. Nach langjähriger Erfahrung leicht verständlich und in knapper Form, dem Handelsgesetz jedoch vollkommen entsprechend bearbeitet von Apotheker H. Zwetz. Gera-Untermhaus. Verlag von Eugen Köhler. 1887.

Den verschiedenen im Buchhandel erschienenen Anleitungen zu einer praktischen doppelten Buchführung für Apotheker ist hiermit eine neue, auf eigne Erfahrungen gestützte hinzugetreten, hervorgegangen aus der Feder eines Fachgenossen. In der 24 S. fassenden Broschüre spricht sich Verfasser zunächst aus „I. über die verschiedenen hierzu erforderlichen Geschäftsbücher — 5 Hülfs- und 2 Hauptbücher — II. über die Einrichtung derselben, über regelrechte Eintragung der betreffenden Posten und erläutert letztere durch ein beigefügtes Schema. Den Werth einer correcten Buchführung wird — ganz abgesehen von dem Handelsgesetz — sicher Niemand bestreiten und doch finden wir in einer grossen Anzahl von Apotheken oft nur die dürftigsten Notizen, nach denen man sich unmöglich ein klares Bild von dem Geschäftsgange machen kann. Wenn auch die älteren Besitzer z. Th. sich schwer zu einer Aenderung entschliessen werden, so ist den jüngeren Fachgenossen doch anzurathen, sich mit einer solchen vertraut zu machen. Bei An- und Verkäufen ist grosses Gewicht auf eine übersichtliche Buchführung zu legen. *Bertram.*

Die Flechten Deutschlands. Anleitung zur Kenntniss und Bestimmung der Deutschen Flechten, von P. Sydow. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Abbildungen. Berlin, Verlag von Jul. Springer. 1887. *M.* 7,0.

Mit dieser sich über ganz Deutschland erstreckenden Flechtenflora hat Verfasser unstreitig eine wesentliche Lücke ausgefüllt, da in den letzten Jahrzehnten zwar eine Reihe von Lokalfloren und Aufzählungen neuer Fundorte vorliegen, aber eine das ganze Reich umfassende systematisch geord-

nete und beschreibende Zusammenstellung gefehlt hat. In der Einleitung wird zunächst eine Schilderung des Aufbaues des Flechtenkörpers gegeben, ferner Anweisung über Vorkommen und Einsammlung der verschiedenen Flechten, über Herstellung guter Herbarexemplare. Darauf folgen Angaben über die Zahl der in einzelnen gut durchforschten Gebieten aufgefundenen Arten und eine alphabetische Aufzählung der käuflichen lichenologischen Exsiccaten-Werke. Hieran schliesst sich eine Uebersicht des dem Buche zu Grunde gelegten Massalongo-Körber'schen Systems, sowie ein Schlüssel zum Bestimmen der Familien.

Die Flora selbst fasst 330 Seiten und zwar die I. Abtheilung die Lichenes heteromerici Wallr. 1—303, die II. Abth. die Lichenes homeomerici Wallr. 304—330. Dann folgen die Ordnungen, bei denen stets zuerst die einzelnen Familien und Gattungen charakterisirt werden, denen dann später die zu denselben zählenden Species nachfolgen. Bei letzteren finden wir stets Angaben über Vorkommen, Unterlage, ob fruchtend oder steril, bei den weniger häufigen ist der Fundort näher bezeichnet. Den Beschreibungen der Familien und Gattungen sind stets instructive Abbildungen der ganzen Pflanze, Schläuche und Sporen, meist in natürlicher Grösse beigegeben.

Das schöne Werk des allen Botanikern wohlbekannten Verfassers ist mit grosser Liebe und Sorgfalt ausgearbeitet und wird nicht nur allen denen, die sich für diese Familie näher interessiren, hoch willkommen sein, sie wird auch in Folge des durch dasselbe erleichterten Studiums derselben neue Freunde zuführen. Die Verlagshandlung hat dasselbe würdig ausgestattet.

Bertram.

Syllabus der Vorlesungen über Pflanzliche Pharmakognosie von Dr. A. F. W. Schimper, a. o. Professor der Botanik und Pharmakognosie in Bonn. Strassburg J. H. Ed. Heitz. 1887.

Vorliegendes 80 S. in kl. Octav fassendes Bändchen ist ein Auszug aus dem „Tagebuch der medizin-pharmaceutischen Botanik und pflanzlichen Drogenkunde" des Herrn Verfassers und beschränkt sich lediglich auf die in Deutschland officinellen Drogen. Es ist nach dem Vorbilde des bekannten Eichler'schen Syllabus abgefasst. Auf S. 1—18 werden unter I. die in der Pharmakopöe Ed. II. aufgenommenen officinellen Gewächse aufgeführt, geordnet nach dem natürlichen System — Abtheilung, Classe, Familie —; stammen verschiedene Drogen von Pflanzen derselben Familie, so erfolgt die Aufzählung in alphabetischer Reihe. Hinter dem Namen der Stammpflanze, resp. der Stammpflanzen steht der Name der Droge, bei den ausländischen ist der des Vaterlandes angegeben. S. 18—25 handelt von den Drogen der Pharmakopöe. Verf. giebt zunächst eine Uebersicht der als solche benutzten Pflanzenorgane und Pflanzenstoffe — Wurzeln, Rhizome, Knollen, Zwiebeln, Kräuter, Rinden, Hölzer, Blüthenstände (nach Eichler), Blüthen, Früchte und Samen unter scharfer Charakteristik derselben, wie auch der als Drogen eingeführten Pflanzenstoffe überhaupt — Stärke, Gummiarten, äther. und fette Oele, Harze etc. Mit S. 26 beginnt dann in alphabetischer Reihe der II. Abschnitt „Uebersicht der Drogen", unter Berücksichtigung und Hervorhebung der dabei in Betracht kommenden Momente — Abstammung, Vaterland, Familie, charakteristische Eigenschaften, Gewinnung, Verwechslung und Verfälschung etc. —

Das Buch ist zunächst für die Vorlesungen bestimmt, es soll dem Lehrer und Hörer Zeit ersparen und letzterem ein präcises richtiges Heft liefern und ist dieserhalb Behufs weiterer Bemerkungen durchschossen. Dieser Aufgabe wird dasselbe in jeder Beziehung gerecht; es eignet sich aber auch ebenso zum Selbststudium, weil es in gedrängter Kürze über die wichtigeren pharmakognostischen Fragen aufklärt und kann dieserhalb den jüngern Pharmaceuten angelegentlichst empfohlen werden. *Bertram.*

Grundriss der Botanik für den Unterricht an mittleren und höheren Lehranstalten, bearbeitet von Dr. Max Zängerle, Professor am Königl. Realgymnasium zu München. München, Verlag Gustav Taubald. 1887.

Den Lehrbüchern für Chemie und Mineralogie hat Verfasser nun auch ein dergleichen für Botanik folgen lassen. Die ersteren haben in der Presse eine günstige Beurtheilung erfahren und wird besonders hervorgehoben, dass in denselben nur das Wichtigste ausgewählt und der Fassungskraft der Schüler, für die sie bestimmt, richtig angepasst seien. Dem vorliegenden Grundriss sind die betreffenden Lehrbücher von Prof. Prantel und Leunis zu Grunde gelegt. In einer kurzen Einleitung in die Naturwissenschaft und dann weiter in die Botanik erörtert Verfasser die Begriffe Naturerscheinung, Naturgeschichte und -Lehre, Naturkörper — organische und unorganische —, künstliches und natürliches System, Eintheilung der Naturgeschichte — Mineral-, Pflanzen- und Thierreich —, bezüglich der Botanik unterscheidet er I. theoretische, — allgemeine und specielle — und II. angewandte Botanik.

Verf. geht dann über zur „Allgemeinen Botanik“ und bespricht auf S. 1—40 die äussere Morphologie oder Lehre von der äusseren Gestalt der Pflanzen. Der Reihe nach werden zunächst die zusammengesetzten Organe, Achsenorgane — Wurzel, Stamm, Zwiebel, Knolle und Wurzelstock —, Seiten- oder Anhängs- und Endorgane besprochen, nach allen Richtungen charakterisirt und ihre Functionen dargelegt. S. 40—72 wird die innere Morphologie oder Pflanzenanatomie behandelt. Die Elementarorgane, die Zellen und Gefässe werden nach Inhalt, Wachsthum, Theilung näher gekennzeichnet, den Schluss dieser Abtheilung bildet eine Beschreibung des anatomischen Baues der äusseren Pflanzenbestandtheile und der wichtigeren Lebensvorgänge in der Pflanze.

In der II. Abtheilung, der speciellen Botanik, wird zunächst das künstliche, Linné'sche System, vorgeführt und eine Anleitung zum Bestimmen der Pflanzenfamilien nach derselben angefügt. Darauf folgt eine Uebersicht derselben nach dem natürlichen System und eine Beschreibung der wichtigsten Familien. Dieselben werden ausreichend charakterisirt, ihre Gliederung in Abtheilungen und Unterabtheilungen erörtert und aus denselben eine oder auch mehrere der bekannteren und wichtigeren, in Apotheken, Haushalt, Gewerbe und Technik Verwendung findende Species namhaft gemacht, auch die ausländischen werden zum Theil berücksichtigt. Das eingangs erwähnte Urtheil der Presse bezüglich der erschienenen Lehrbücher des Herrn Verfassers lässt sich auch auf das vorliegende ausdehnen, namentlich was die erste Abtheilung betrifft. Nach den in der zweiten gegebenen Bestimmungstabellen ist auch die Bestimmung der Familie auszuführen, nicht immer aber die der betreffenden Species, eine Lokalflora kann dieserhalb durch vorliegenden Grundriss entbehrlich gemacht werden. *Bertram.*

Grundzüge der Chemie und Naturgeschichte für den Unterricht an Mittelschulen, bearbeitet von Dr. Max Zängerle. 1. Theil. Botanik. München. Verlag von Gustav Taubald. 1887.

Das vorliegende Lehrbuch ist, wie der Herr Verfasser in der Vorrede bemerkt, nur ein Auszug aus seinem oben besprochenen Grundrisse der Botanik und für die Schüler der Mittelschulen bestimmt, der sich auf das Wichtigste und Nothwendigste beschränkt. Der Inhalt ist um circa 40 Seiten gekürzt, reicht aber für diese vollständig aus.

Jena. *Bertram.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. August.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 15. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 15.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

C. Bücherschau.

Ausgegeben den 17. August.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaction (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mittheilungen an die Archiv-Verwaltung (Med.-Ass. Pusch in Dessau) einzusenden.

Im Selbstverlage des Vereins. — In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 15. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Arbeiten der Pharmakopöe-Commision des deutschen Apotheker-Vereins.

Acidum tartaricum.

Farblose, durchscheinende, säulenförmige, oft in Krusten zusammenhängende, luftbeständige, beim Erhitzen unter Verbreitung des Geruchs nach verbrennendem Zucker verkohlende Krystalle, in 0,8 Theilen Wasser und in 2,5 Theilen Weingeist löslich.

Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Kaliumacetatlösung einen krystallinischen, mit überschüssigem Kalkwasser einen anfangs flockigen, bald krystallinisch werdenden, in Ammoniumchlorid und in Natronlauge löslichen, aus letzterer Lösung beim Kochen sich gelatinös abscheidenden, beim Erkalten sich wieder lösenden Niederschlag.

Die wässerige Lösung der Säure (1 = 10) werde weder durch Calciumsulfat noch durch Schwefelwasserstoffwasser *verändert*, *auch nicht, wenn man sie nach Zusatz des Schwefelwasserstoffwassers mit Ammoniak überschichtet.* Durch Baryumnitrat und Ammoniumoxalat darf sie *nicht sofort verändert* werden.

Das Beiwort „grosse“, welches Ph. G. II bei Beschreibung der Krystalle gebraucht, wurde weggelassen, da sich unter den meist grossen Weinsäurekrystallen nicht selten kleine finden.

Die Pharmacopöe fordert von der Weinsäure, dass ihre wässerige Lösung durch Calciumsulfat, Baryumnitrat und Ammoniumoxalat nicht getrübt werden darf. Da die Commission nach dem sich allgemein eingebürgerten Unterschiede im Gebrauche der Ausdrücke: getrübt werden, sich opalisirend trüben, verändert werden, — sich nicht mit dem Ausdrucke: „nicht getrübt werden“ begnügen konnte bei der Prüfung der Weinsäure auf Oxalsäure, Kalk und Schwefelsäure, musste sie die hierbei etwa zu gestattenden und

nicht zu duldenden Erscheinungen im Ausdrucke näher bezeichnen. Da eine Verunreinigung mit der billigeren Oxalsäure in keiner Weise zu dulden ist, wurde auf Zusatz von Calciumsulfat gar keine Veränderung gestattet. Diese Probe ist ohnehin wenig empfindlich: es erfolgt erst bei 5 Proc. Oxalsäure eine sofortige Opalescenz; bei 1 Procent derselben tritt die letztere erst nach 10 Minuten ein.

Bei der Prüfung der Weinsäure mittelst Baryumnitrat und Ammoniumoxalat konnte sich die Commission mit dem Vorschlage begnügen, eine sofortige Veränderung für unstatthaft zu erklären, sodass eine erst im Verlaufe von mehreren Minuten erfolgende Opalescenz nachzusehen sei. Bei der grossen Schärfe, mit der die Schwefelsäure in der Weinsäurelösung nachgewiesen werden kann, da schon bei 0,1 Proc. Schwefelsäure eine sofortige Opalescenz beim Zusatze von Baryumnitrat eintritt, erscheint obige Forderung vollauf genügend. Aber auch beim Kalke glaubte die Mehrheit der Commission, zur Verschärfung der Probe durch Nahezu-Sättigung der Säurelösung mittelst Ammoniak keine Veranlassung zu sehen, da schon bei 0,2 Proc. Kalk durch Ammoniumoxalat in der reinen Säurelösung (1 = 10) eine sofortige Opalescenz erfolgt. Ausserdem scheidet sich bei der partiellen Sättigung der Weinsäure durch Ammoniak sehr leicht das schwerlösliche Ammoniumbitartrat aus und giebt dann zur Täuschung Veranlassung.

Die Prüfungsweise auf Schwermetalle wurde in der Form, wie sie Ph. Germ. II vorzeichnet, nämlich die gepulverte Säure mit Schwefelwasserstoffwasser zu übergiessen, verlassen und vorgeschrieben, das Schwefelwasserstoffwasser der Säurelösung zuzugeben. Ein Ueberschichten desselben ist hier besonders werthvoll, indem dann schon bei 0,001 Proc. Blei eine schwache Bräunung der Grenzschicht erfolgt. Da die Reaction auf Blei in der mit Ammoniak abgesättigten Säure schärfer als in der reinen Säurelösung verläuft, so ist ein nachträgliches Ueberschichten der Probe mit Ammoniak vorgeschrieben worden. Hierbei findet keine Ausscheidung von Bitartrat statt, welche Störung hervorrufen könnte. Auch werden sehr entfernte Spuren von Eisen nicht dadurch angezeigt.

Adeps suillus.

Schweineschmalz.

Das aus dem Zellgewebe des Netzes und der Nieren des Schweines, Sus Scrofa, ausgeschmolzene, gewaschene und vom Wasser befreite Fett. Es sei *weiss*, *fast geruchlos*, von gleichmässiger, weicher Beschaffenheit, bei *36* bis 42° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit schmelzend. Heisser Weingeist mit dem Schweinefett geschüttelt, darf nach dem Erkalten, mit gleichem Theile Wasser verdünnt, blaues Lackmuspapier *fast* nicht verändern. Kocht man 2 Theile Schweineschmalz mit *3* Theilen Kalilauge und *2* Theilen Weingeist, bis sich die Mischung klärt, *so muss dieselbe bei Zugabe*

von 50 Theilen Wasser und 10 Theilen Weingeist *eine klare oder nur schwach opalisirende Flüssigkeit* geben.

In Bezug auf die Gewinnung des Schweineschmalzes war das Ausschmelzen im Dampfbade vorgeschlagen worden, sowie auch das ausgeschmolzene Fett zu filtriren. Wenngleich nicht geleugnet werden kann, dass unter Befolgung dieser beiden Operationen ein sehr reines Schweinefett gewonnen wird, so standen doch mehrfache Bedenken dem entgegen, jene obligatorisch vorzuschreiben, und kann es füglich einem jeden selbst überlassen werden, mittelst Dampf oder auf der Heerdplatte resp. freiem Feuer das Schweinefett auszuschmelzen, sowie auch dasselbe durch Decantation oder durch Filtration zu reinigen — wenn nur das Product den gestellten Anforderungen genügt.

Zu den von der Pharm. Germ. II angegebenen Eigenschaften wurde hinzugefügt, bezüglich geändert:

dass das Schweineschmalz eine weisse Farbe besitze, die also weder ins Graue, noch ins Gelbliche oder Bräunliche spielen darf;

dass dasselbe fast geruchlos sei, wodurch nicht sowohl ein ranzider, sondern jedweder starke Beigeruch (zufolge beigemischten Darmfetts oder infolge von Ueberhitzung beim Ausschmelzen) ausgeschlossen wird;

dass der Schmelzpunkt zwischen 36 (statt 38) und 42° liegen soll. Derselbe schwankt bekanntlich je nach der Jahreszeit und Temperatur der Gegend, woselbst die Schweine gezüchtet werden. Gutes Winterschmalz zeigt eine mehr feste, oft etwas körnige Beschaffenheit und schmilzt resp. erstarrt zwischen 38 und 42°, das Sommerschmalz ist etwas weicher und schmilzt einige Grade früher. Man kann wohl mit Recht ein Schmalz, welches bei 36° schmilzt, noch passiren lassen; solche von niedrigerem Schmelzpunkt sind jedoch auszuschliessen, da ihnen das leichterflüssige Darmfett u. a. beigemischt ist.

Eine Concession an einen etwagen Säuregehalt des Schweineschmalzes zu machen, erschien der Commission kaum nothwendig, auch eine Feststellung der innezuhaltenden Grenze einfach durch Lackmuspapier, ohne Titrirung, genügend. Mit Sorgfalt ausgeschmolzenes, von Wasser völlig befreites und wohlaufbewahrtes Schmalz hält sich lange Zeit ohne jegliche Säurebildung. Auch ist ein deutlich sauer reagirendes d. i. ranziges Fett für den pharmaceutischen Gebrauch nur in sehr beschränktem Maasse anwendbar, daher im Allgemeinen auszuschliessen.

Die Prüfung des Schweineschmalzes durch Verseifung und Auflösung der Seife in Wasser möchte Manchem überflüssig erscheinen, fand aber zur Zeit Aufnahme in die Pharm. Germ., um eine Beimischung von mineralischem Fette (Paraffin) zu entdecken. Hierfür thut sie auch sehr gute Dienste und lässt solche Fette besser auffinden, als wie die Bestimmung des specif. Gewichtes des Schmalzes. Nur ist die Form, welche Pharm. Germ. II dieser Probe gegeben, theils eine unnöthig umständliche, theils fehlerhafte. Es sollen nämlich nach der Pharm. Germ. II 2 Theile Schmalz mit 2 Theilen Kalilauge und 1 Theil Weingeist bis zur Aufklärung der Mischung gekocht,

dann im Wasserbade eingedampft und die rückständige Seife in 50 Theilen Wasser, unter Zugabe von 10 Theilen Weingeist, gelöst werden. Zunächst ist die Menge der Kalilauge ungenügend zur Verseifung des vorgeschriebenen Quantums Schmalz. Sicherlich wurde diese Probe mit der doppelt so starken Kalilauge der Pharm. Germ. I ausgearbeitet und nachträglich der Gehalt der Kalilauge erniedrigt, ohne dass an dieser Stelle hierauf Bedacht genommen wurde. Kurzum, die Kalilauge reicht nicht aus und muss auf die anderthalbfache Menge erhöht werden. Wird dann auch gleichzeitig das anzuwendende Quantum Weingeist etwas erhöht, so verläuft der Verseifungsprocess ohne Schwierigkeiten in kurzer Zeit und ganz glatt. Man erhitzt die Mischung in einem Kölbchen unter beständigem Umschwenken, damit das geschmolzene Fett nicht eine Decke bilde über der alkalischen Flüssigkeit. In einigen Minuten sind dann 2 g Fett verseift. Nun kann der gewonnene klare Seifenleim sofort mit dem weingeisthaltigen Wasser versetzt werden, denn ein Eindampfen im Wasserbade ist eine völlig zwecklose Complicirung. Ist das Schweineschmalz ein reines Fett, so erhält man einen ganz klaren, beim Erkalten klar bleibenden Seifenleim, der sich in dem Wasser nahezu klar auflöst. Schon bei einem Gehalte an wenigen Procenten Paraffin, sowohl Mineralwachs, wie Kerzen-Paraffin, trübt sich der gewonnene Seifenleim beim Erkalten und löst sich in dem weingeisthaltigen Wasser stark trübe, nach kurzer Frist Paraffinpartikel abscheidend.

Aether.

Aethyläther.

Klare, farblose, leicht bewegliche, eigenthümlich riechende und schmeckende, leicht flüchtige, bei 34 bis 36° siedende, in jedem Verhältnisse mit Weingeist und fetten Oelen mischbare Flüssigkeit von dem spec. Gewicht 0,724 bis 0,728.

Fliesspapier, mit Aether getränkt, gebe nach dem Verdunsten desselben keinen Geruch ab; befeuchtetes Lackmuspapier darf durch denselben nicht geröthet werden. Wird der Aether mit dem gleichen Volum Wasser *von 15°* kräftig geschüttelt, so darf das Volumen des letzteren höchstens um den zehnten Theil zunehmen. *Mit dem fünfzehnfachen Volumen Wasser gebe der Aether eine klare Flüssigkeit.*

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Um den im Aether zu gestattenden Weingeistgehalt genauer zu präcisiren, wurde bei der Schüttelprobe die Temperatur des anzuwendenden Wassers auf 15° bestimmt, da kälteres Wasser mehr, wärmeres weniger Aether zu lösen vermag. Ein Aether, der bei 15° an Wasser 8 Volumprocente verliert, giebt bei 10° 9 Volumprocente, bei 20° nur 7, bei 25° sogar nur 6 Volumprocente ab; die mit Aether gesättigte Wasserschicht trübt sich beim Erwärmen.

Zur Prüfung des Aethers auf einen Gehalt an Petroläther wurde die klare Löslichkeit des Aethers in dem 15fachen Volumen Wasser gefordert. Schon bei einer Verunreinigung mit 3 Procent Petroläther verlangt der Aether das 30fache Wasservolum zur klaren Mischung. Die von anderer Seite vorgeschlagene Probe, den Aether mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure zu mischen, wobei eine homogene Flüssigkeit zu erzielen sei, ist wegen der sehr starken Erhitzung nicht unbedenklich und auch nur bei Anwendung sehr geringer Quantitäten ausführbar. Weingeist mischt sich selbst mit einem stark durch Petroläther verunreinigten Aether klar, weshalb man in klarer Mischbarkeit beider Flüssigkeiten kein Zeichen der Abwesenheit von Petroläther erblicken darf.

Eine eigenthümliche Eigenschaft des Aethers wurde in der letzteren Zeit wiederholt zur Sprache gebracht und auch innerhalb der Commission erörtert. Es wurde nämlich gefunden, dass der Aether vielfach, aber nicht immer, die Eigenschaft besitze, Jodkaliumlösung gelb zu färben, Jodzinkstärkelösung zu bläuen, Kaliumpermanganatlösung zu entfärben, Kalihydrat gelbbraun zu färben. Man schrieb dieses einem Gehalte an Wasserstoffsuperoxyd und Aldehyd zu, die nach der Ansicht der betreffenden Forscher durch die Einwirkung der Luft, zumal während der starken Verdunstung des Aethers, sich erzeugten. Thatsache ist, dass selbst sorgfältigst gereinigter und rectificirter Aether unter Umständen obige Reactionen giebt. Es stellte sich aus vielfachen, ad hoc angestellten Untersuchungen heraus, dass die Ursache dieser Erscheinung weniger in der Wirkung der Luft bei der Verdunstung zu suchen sei, als wie in dem Einflusse des Lichtes! Setzt man Aether, welcher obige Reactionen nicht giebt, einige Tage in einer theilweise gefüllten Glasstöpselflasche ins zerstreute Tageslicht und schüttelt ihn darauf mit Jodkaliumlösung (1 = 10), so färbt er dieselbe schon nach wenigen Minuten schwach gelb. Setzt man ihn nur einige Stunden ins directe Sonnenlicht, so färbt er nachher die Jodkaliumlösung sofort stark gelb. Stellt man den Aether in einem mit Korkstöpsel verschlossenen Glase ins zerstreute Tageslicht, so gewinnt er nicht die Kraft, Jod frei zu machen; er lässt die Jodkaliumlösung farblos (selbst bei tagelangem Stehen im Dunkeln), wahrscheinlich, weil der Kork den gebildeten, jene Reaction veranlassenden Körper — Wasserstoffsuperoxyd, Aldehyd, Aethylperoxyd oder einen anderen Körper — zu zerlegen vermag. Grössere Mengen desselben werden aber durch den Kork nicht zerlegt, da im directen Sonnenlichte der Korkverschluss den Aether nicht schützt. Als der einzige, aber auch sichere Schutz wurde Lichtabschluss erkannt. Ins Dunkel gestellt, pflegt der Aether die Jodkaliumlösung selbst auf lange Dauer hin nicht zu färben. Wenn nun auch wegen des so häufigen Vorkommens und einer bis dahin noch nicht beobachteten Schädlichkeit genannter Verunreinigung eine Prüfung des Aethers mittelst Jodkalium und Kalihydrat von der Commission für jetzt noch nicht vorgeschlagen wird, scheint sich aber zufolge obiger Wahrnehmungen der Lichtabschluss für die Aufbewahrung des Aethers zu empfehlen. Zum Schlusse mag noch erwähnt werden, dass selbst nach tagelangem Stehen über Chlorcalcium der Aether die Fähigkeit noch zeigt, durch Besonnung obige Reactionen anzunehmen, also eine Entwässerung den Aether

hiervor nicht schützt. Auch ist die Wirkung auf das Jodkalium eine um so kräftigere und schnellere, je concentrirter die Lösung desselben, am stärksten beim trocknen Salze, welches übrigens in dem Wassergehalte des Aethers bald mehr oder minder schmilzt.

Aether aceticus.

Essigäther.

Klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehmem, erfrischendem Geruche, mit Weingeist und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, bei 74 bis 76° siedend. Spec. Gewicht 0,900 bis 0,904.

Lackmuspapier darf durch den Essigäther nicht sofort geröthet werden. *Fliesspapier, mit dem Essigäther getränkt, darf gegen Ende der Verdunstung keinen Geruch nach fremden Aetherarten abgeben.* Wird der Essigäther mit dem gleichen Volumen Wasser *von 15°* kräftig geschüttelt, so darf das Volumen des letzteren höchstens um den zehnten Theil zunehmen.

Da im käuflichen Essigäther sich gar häufig Butteräther und Amylverbindungen vorfinden, ist eine Prüfung auf dieselben wohl am Platze und lässt sich durch die obenangegebene Geruchprobe sehr gut ausführen. Obschon bei einem grösseren Gehalte jener fremden Aetherarten der Essigäther sich sofort durch einen fremdartigen Beigeruch auffällig macht, lassen sich dieselben beim Verdunsten des Essigäthers auf einem Stücke Fliesspapier gegen Ende mit aller Sicherheit und Schärfe wahrnehmen, da sie schwerer flüchtig sind als der Essigäther.

Auch beim vorliegenden Präparate ist die Angabe der Temperatur bei der Schüttelprobe für zweckmässig erachtet worden, da bei Wärmezunahme sich weniger Essigäther im Wasser löst. So verlor ein Essigäther bei 15° 10 Volumprocente, bei 25° nur 8 Volumprocente. Beim Erwärmen findet auch hier, ähnlich wie beim Aether, eine Trübung der mit dem Essigäther gesättigten wässerigen Schicht statt. Es erscheint also ein Essigäther bei 25° besser zu sein, als er wirklich ist.

Codeïnum.

Codeïn.

Farblose oder weisse, oft deutlich octaëdrische Krystalle, mit 80 Theilen Wasser eine alkalische Lösung von bitterem Geschmacke gebend. Beim Kochen mit Wasser schmilzt das Codeïn, ehe es sich löst, und bildet klare Tropfen, die nach dem Erkalten krystallinisch erstarren. Codeïn löst sich leicht in Weingeist, Aether oder Chloroform; in Petroleumbenzin ist es wenig löslich. Die Krystalle ver-

wittern in der Wärme. *100 Theile hinterlassen, bei 100° getrocknet, 94 Theile;* dieses wasserfreie Codeïn schmilzt bei 155°. *Höher erhitzt, verbrennt das Codeïn ohne Rückstand.* Verdünnte Säuren lösen Codeïn leicht; Kalilauge löst es nur wenig; wässeriges Ammoniak löst es in ähnlichem Verhältnisse wie Wasser. 0,005 g Codeïn geben mit 10 g Schwefelsäure eine farblose Lösung, welche, gelinde erwärmt, auf Zusatz von 2 Tropfen einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung eine dunkelblaue Färbung giebt.

Die Lösung eines Körnchens Kaliumferricyanid in 10 ccm Wasser, mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, darf durch 1 ccm der mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Codeïnlösung (1 = 200) nicht sofort blau gefärbt werden.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,05.
Maximale Tagesgabe 0,2.

In vorstehender Abfassung wurde zur Vervollständigung der Gewichtsverlust des krystallwasserführenden Codeïns bei 100° angegeben. Auch erschien die Angabe zweckmässig, dass das Präparat ohne Rückstand verbrenne.

Zur Sicherung vor einer Verunreinigung des Codeïns mit Morphin wurde die Reaction des letzteren auf Ferricyankalium benutzt. Enthält das Codeïn nur 1 Proc. Morphin, so entsteht bei Zusatz einer halbprocentigen Codeïnlösung zu einer, mit etwas Eisenchlorid vermischten, stark verdünnten Ferricyankaliumlösung sofort eine grüne Färbung, die nach wenigen Momenten sich in blau ändert. Bei 2 Proc. Morphin entsteht die blaue Färbung alsbald; bei ½ Procent erfolgt aber erst nach 5 bis 10 Minuten eine grüne, später in blau übergehende Färbung. Mit obiger Bestimmung, dass nicht sofort Bläuung eintreten soll, wird also ein Gehalt an Morphin bis zu 1 Procent gestattet — eine immerhin billige Concession!

Coffeïnum.

Coffeïn.

Weise, glänzende, biegsame Nadeln, mit 80 Theilen Wasser eine neutrale Lösung von schwach bitterem Geschmacke gebend, im doppelten Gewichte heissen Wassers löslich und beim Erkalten zu einem Krytallbrei erstarrend. Das Coffeïn löst sich in nahezu 50 Theilen Weingeist oder in 9 Theilen Chloroform; in Aether ist es wenig löslich. Wasserfreies Coffeïn, vorsichtig erhitzt, sublimirt über 180° ohne Rückstand.

Wird die Lösung von Coffeïn in Chlorwasser auf dem Wasserbade eingedampft, so bleibt ein gelbrother Rückstand, der bei

sofortiger Einwirkung von wenig Ammoniak schön purpurroth wird. Die kaltgesättigte wässerige Lösung wird durch Chlorwasser oder Jodlösung nicht getrübt. Gerbsäure ruft darin einen reichlichen Niederschlag hervor, welcher bei fernerem Zusatze derselben verschwindet.

Maximale Einzelgabe 0,2.

Maximale Tagesgabe 0,6.

Collodium.

Collodium.

Vierhundert Theile roher Salpetersäure 400
von 1,380 spec. Gewicht

werden vorsichtig mit

Tausend Theilen roher Schwefelsäure 1000
von 1,830 spec. Gewicht

gemischt; nachdem die Mischung bis auf 20° abgekühlt ist, werden in dieselbe

Fünfundfünfzig Theile gereinigter Baumwolle . . 55

eingedrückt und das Gemisch 24 Stunden bei 15 bis 20° hingestellt. Hierauf wird es in einen Trichter gebracht und 24 Stunden lang zum Abtropfen des überflüssigen Säuregemisches stehen gelassen. Die zurückbleibende Collodiumwolle wird mit Wasser solange ausgewaschen, bis die Säure vollständig entfernt ist, dann ausgedrückt und bei 25° getrocknet.

Ein Theil dieser Collodiumwolle *1*

wird mit

Sieben Theilen Weingeist *7*

durchfeuchtet, *darauf mit*

Zweiundvierzig Theilen Aether 42

versetzt und wiederholt geschüttelt; *die gewonnene Lösung wird nach dem Absetzen klar abgegossen.*

Es sei eine farblose oder nur schwach gelblich gefärbte, neutrale Flüssigkeit von Syrupdicke, in dünnen Schichten nach dem Verdampfen des Aetherweingeistes ein farbloses, fest zusammenhängendes Häutchen hinterlassend.

An der Vorschrift für Collodiumbereitung wurde nur die Verhältnissmenge der Collodiumwolle zu der des Lösungsmittels geändert und zwar auf die Hälfte der ersteren herabgesetzt, da eine genau nach Vorschrift und

sorgsam bereitete Collodiumwolle in 2procentiger (statt 4procentiger) Lösung ein Collodium von Syrupdicke liefert, wie es im Handel als Collodium duplex vorkommt. Handelscollodium von guter Consistenz giebt häufig nur 1,5 Procent Verdampfungsrückstand. Das nach Ph. G. II bereitete 4procentige Collodium ist nicht selten so dick gallertartig, dass es sehr schwierig sich klärt und der bedeutende Absatz eines neuen Zusatzes von Aetherweingeist zur Lösung bedarf.

Ausserdem wird das Verfahren dahin geändert, dass die Collodiumwolle zunächst mit dem Weingeist zu durchfeuchten ist, ehe der Aetherzusatz geschieht. Hierdurch beschleunigt sich die Lösung der Collodiumwolle. Auch die kleine Erhöhung der Weingeistmenge (von 6 auf 7 Theile) ist derselben günstig.

Uebrigens ist es unnöthig, der gewonnenen Lösung ein mehrwöchentliches Absetzen vorzuschreiben. Wenn das Collodium sich schon nach einigen Tagen gut absetzt, so liegt kein Grund vor, die Zeitdauer zu verlängern. Dieselbe hängt ausschliesslich von der Güte der zur Zeit dargestellten Collodiumwolle ab.

An der Stärke der Säuren zur Bereitung der Collodiumwolle wurde nichts geändert, da ihre spec. Gewichte nebst Quanta das Richtige treffen. Bei einer schwächeren Schwefelsäure, zumal im Verein mit einer schwächeren Salpetersäure, als vorgeschrieben, beobachtet man nicht selten eine totale Auflösung der Baumwolle. Eine Schwefelsäure, deren spec. Gewicht unter 1,830 (besser: 1,833) beträgt, ist mithin durch einen geeigneten Zusatz von rauchender Schwefelsäure entsprechend zu verstärken. Man kann ja auch durch eine Mischung von Salpeter- mit Schwefelsäure Collodiumwolle in Zeit einer halben bis ganzen Stunde bereiten, läuft dabei aber stets Gefahr, dass die Nitrirung bis zur unlöslichen Schiessbaumwolle weiter fortschreitet. Eine solche unangenehme Eventualität ist bei obigem Säuregemisch ausgeschlossen.

Collodium cantharidatum.

Canthariden-Collodium.

Fünfzig Theile grobgepulverter Canthariden . . . 50

werden im Verdrängungsapparate oder geeignetem Extractionsgefässe mit

der hinreichenden Menge Aether

erschöpft; der klare Auszug wird in gelinder Wärme zur Syrupsdicke eingedampft und mit

soviel Collodium

vermischt, dass das Gesammtgewicht

Fünfzig Theile. 50

beträgt.

Es sei eine olivengrüne, syrupdicke, klare Flüssigkeit *von schwach saurer Reaction*, in dünnen Schichten nach dem Verdampfen ein grünes, fest zusammenhängendes Häutchen hinterlassend.

Vorsichtig aufzubewahren.

Die Vorschrift für vorstehendes Präparat ist unbeschadet seiner Stärke wesentlich verändert worden. Zunächst soll die Extraction der Canthariden in einem Deplazirtrichter oder Aetherextractionsapparate und nicht nach dem hierfür ungeeigneten Macerationsverfahren der Ph. Germ. II geschehen. Die Erschöpfung ist alsdann eine viel vollständigere, trotz eines geringeren Verbrauchs an Aether.

Sodann wird der ätherische Cantharidenauszug zur Syrupconsistenz eingedunstet und mit Collodium auf das verlangte Gewicht verdünnt. Dieses Verfahren ist auch von der Pharm. U. S. acceptirt, welche übrigens die Canthariden mit Chloroform ausziehen lässt. Durch das vorgeschlagene Verfahren wird das Vorräthighalten der Collodiumwolle unnöthig gemacht, auch Cantharidenauszug erspart, insofern kein Abgang zufolge entstehenden, oft nicht unbedeutenden Sedimentes stattfindet. Die obengegebene Vorschrift möchte die Herstellung des vorliegenden Präparates selbst in der kleinsten Apotheke begünstigen, da sie ohne jegliche Schwierigkeiten die Herstellung in kürzester Zeit ermöglicht. Ein Verlust an Cantharidin findet beim Verdunsten des ätherischen Auszugs nicht statt, wenn dasselbe bei gelinder Wärme vorgenommen wird.

Bereits bei früherer Veranlassung (Archiv 1885, pag. 142) wurde darauf hingewiesen, dass, wie jeder Cantharidenauszug, so auch das Cantharidencollodium schwachsaure Reaction hat, und dass deshalb die Bezeichnung desselben als einer neutralen Flüssigkeit, wie wir sie in Ph. Germ. II finden, falsch sei. Zur richtigen Kennzeichnung, ebenso zur Unterscheidung von einem mit Cantharidin bereiteten und grün gefärbten Cantharidencollodium wurde deshalb die schwach sauere Reaction des Präparates angeführt, obschon sie mit der Wirkung desselben nichts gemein hat, da sie keine Eigenschaft des Cantharidins ist.

Collodium elasticum.

Elastisches Collodium.

Eine Mischung von

Neunundvierzig Theilen Collodium 49

und

Einem Theile Ricinusöl 1

Extractum Ferri pomatum.

Eisenextract.

Fünfzig Theile *reifer* sauerer Aepfel 50

werden in einen Brei verwandelt und ausgepresst.

Der Flüssigkeit wird

Ein Theil gepulverten Eisens 1

hinzugesetzt und die Mischung *einen bis zwei Tage* bei Seite gestellt, darauf im Wasserbade so lange erwärmt, bis die Gasentwickelung aufgehört hat.

Die mit Wasser auf 50 Theile verdünnte Flüssigkeit wird mehrere Tage bei Seite gestellt, filtrirt und zu einem dicken Extracte eingedampft.

Es sei grünschwarz, in Wasser klar löslich, *von süssem, eisenartigem, aber keineswegs scharfem Geschmacke.*

Zur Bereitung des Eisenextractes werden in Obigem reife saure Aepfel verlangt. Die zu verwendenden Aepfel müssen sauer sein, da nur die in ihnen befindliche Aepfelsäure auf das Eisen lösend wirkt, und von deren Menge diejenige des zu bildenden Eisensalzes — mithin der Eisengehalt des Präparates abhängt. Würde man aber unreife Aepfel verwenden, die ja stets mehr oder weniger sauer sind, so erhielte man zunächst viel weniger Ausbeute an Saft resp. an Extract, ausserdem würde sich der Saft und das Extract sehr mit Pectinstoffen beladen, infolgedessen das Extract sich nicht klar in Wasser löst. Die im reifen Zustande sauer schmeckenden Aepfel sind das eigentliche Material zur Extractbereitung. Der unveredelte sog. Holzapfel giebt den sauersten Saft (mit 1,5—1,6 Proc. Säure); weniger sauere, aber durch einen angenehmen Geschmack ausgezeichnete und ein vorzügliches Extract liefernde Sorten sind gewisse Veredelungen des Holzapfelbaums, wie der sog. Weinapfel.

Eine zweite Frage erhob sich über die Behandlung des Saftes mit dem Eisenpulver. Nach den Vorschriften der beiden Reichs- und der früheren preussischen Pharmakopöen wird der Saft mit dem Eisen sofort ins Dampfbad gebracht und so lange darin digerirt, als noch eine Gasentbindung stattfindet. Hierbei verbleibt der ganze Zuckergehalt des Apfelsaftes unverkürzt dem Extracte. Dem entgegen wurde häufig in Anwendung gebracht und auch jetzt vorgeschlagen, den Aepfelsaft mit dem Eisenpulver vor der Digestion im Wasserbade 5 bis 6 Tage in gewöhnlicher Temperatur bei Seite zu setzen. Eine Vergährung des Zuckers findet hierbei, wenn die Tageswärme der Jahreszeit, in welche die Arbeit fällt (Ende September bis Mitte October), die normale nicht übersteigt, noch nicht statt, wie dies wiederholte Erfahrungen darthun, nach denen nahezu eine gleiche (kaum eine verminderte!) Ausbeute an Extract bei dieser vorhergehenden Maceration gewonnen wurde. Da nun eine 5—6tägige Maceration nicht mehr erzielt, als wie eine 1—2tägige, innerhalb welcher die Einwirkung des sauren Saftes auf das Eisenpulver in der Kälte sich erschöpft, so empfiehlt sich letzteres Verfahren vor der sofortigen Digestion. Die Hauptmasse der Säure sättigt sich dann in gewöhnlicher Temperatur mit dem Eisen; durch eine nachfolgende kurze Erhitzung vollendet sich dieser Prozess. Bei einer — nach Vorschrift der Ph. G. — sofort eingeleiteten Digestion wird dieselbe viel mehr Zeit in Anspruch nehmen, innerhalb deren die Gefahr droht, dass ein Theil des Zuckers in Milchsäure übergeht. In der That sind Fälle bekannt geworden, dass durch eine etwas in die Länge gezogene Digestion ein Eisenextract gewonnen wurde, welches stark durchsetzt war mit Krystallen von Eisenlactat.

Von der Forderung eines Minimal-Eisengehaltes wurde, angesichts der grossen Verschiedenheiten im Säuregehalte der Aepfel, Abstand genommen. Die Geschmacksprobe soll das Extract aus den Vogelbeeren (Sorbus Aucuparia) ausschliessen, dessen Geschmack ein scharfer ist.

Ferrum carbonicum saccharatum.

Zuckerhaltiges Ferrocarbonat.

Fünfzig Theile Ferrosulfat 50

werden in

Zweihundert Theilen siedenden Wassers. . . . 200

gelöst und in eine geräumige Flasche filtrirt, welche eine klare Lösung von

Fünfunddreissig Theilen Natriumbicarbonat . . . 35

in

Fünfhundert Theilen lauwarmen Wassers . . . 500

enthält.

Nachdem man den Inhalt der Flasche vorsichtig gemischt hat, füllt man dieselbe ganz mit heissem Wasser und stellt sie lose verschlossen bei Seite.

Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird mit Hülfe eines Hebers abgezogen und die Flasche wieder mit heissem Wasser angefüllt. Nach dem Absetzen zieht man die Flüssigkeit abermals ab und wiederholt diese Operationen so oft, bis die abgezogene Flüssigkeit durch Baryumnitrat kaum noch getrübt wird.

Den von der Flüssigkeit möglichst befreiten Niederschlag bringt man in eine Porzellanschale, welche

Zehn Theile gepulverten Milchzuckers 10

und

Dreissig Theile gepulverten Zuckers 30

enthält, verdampft die Mischung im Dampfbade zur Trockne, zerreibt sie zu Pulver und mischt demselben noch soviel gut ausgetrocknetes Zuckerpulver zu, dass das Gewicht

Hundert Theile 100

beträgt.

Ein grünlichgraues Pulver, süss, schwach nach Eisen schmeckend, in 100 Theilen 10 Theile Eisen enthaltend. In Salzsäure ist es unter reichlicher Kohlensäureentwickelung zu einer grünlichgelben Flüssigkeit löslich, und die mit Wasser verdünnte Lösung giebt sowohl mit Kaliumferrocyanid, als auch mit Kaliumferricyanid einen blauen Niederschlag.

Die mit Hülfe einer möglichst geringen Menge Salzsäure dargestellte wässerige Lösung (1 = 50) darf durch Baryumnitrat nicht sofort getrübt werden.

0,56 g werden in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche in 5 ccm verdünnter Schwefelsäure in der Wärme klar gelöst, nach völligem Erkalten mit volumetrischer Kaliumpermanganatlösung bis zur vorübergehend bleibenden Röthung und dann nach eingetretener Entfärbung mit 1 g Kaliumjodid versetzt. Die Mischung wird eine Stunde in gelinder Wärme hingestellt. Es müssen nach Zusatz von Jodzinkstärkelösung *9,5 bis 10 ccm* der Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des frei gewordenen Jods verbraucht werden.

Ein Präparat von brauner Farbe, welches wenig mit Säuren aufbraust, werde verworfen.

Gegen die Eisenbestimmung dieses Präparates nach der Ph. Germ. II wurden von vielen Seiten her sehr gegründete Bedenken erhoben. Zunächst kann man bei der Unsicherheit, die in dem Ausdrucke: „Glühung bis zur Zerstörung des Zuckers" liegt, in dem einen Falle einen von organischer Substanz völlig freien, in dem anderen einen noch damit stark beladenen Rückstand gewinnen, je nachdem man die Glühung länger oder weniger lang fortsetzt. Auch birgt die spätere Behandlung desselben mit Salzsäure, welche eine Filtration erheischt, die Gefahr eines mehr oder minder grossen Verlustes, sowie die Benutzung des Kaliumchlorates eine völlige Verjagung des Chlors nöthig macht, bei dessen geringstem Rückhalte ein merklicher Mehrverbrauch an Natriumthiosulfat stattfindet. Diese grosse Zahl von Fehlerquellen sucht die oben angegebene Gehaltsbestimmung zu vermeiden und zugleich damit eine grosse Vereinfachung zu verbinden, insofern von der Glühung vollständig Abstand genommen und die schwefelsaure Lösung des Salzes, nach vollzogener Oxydation durch Kaliumpermanganat, direct durch Jodkalium zerlegt wird. So führt man die ganze Bestimmnng in kürzester Weise, in einem Gefässe, ohne Filtration u. dgl. zu Ende. Die Resultate stimmen gut; die Anwesenheit des Zuckers schadet nichts, wenn die Oxydirung durch Permanganat in gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wird; auch stört das Manganoxydulsalz die Bestimmung in keiner Weise. Die Beendigung der Titrirung fällt in das Verschwinden der blauen Färbung, nicht etwa in eine Entfärbung der Flüssigkeit.

Gegenüber dieser einfachen und sicheren Eisenbestimmung kann die Methode der völligen Einäscherung und Wägung des Glührückstandes keine Vorzüge bieten, wenn man zum Beweise, dass derselbe reines Eisenoxyd sei, nach Analogie der Prüfungsweise bei Ferrum lacticum, die Forderung aufstellen muss, dass der beim Veraschen gewonnene Rückstand an Wasser nichts Lösliches abgeben darf. Nur bei Selbstanfertigung des Präparates ist die Annahme gestattet, der Glührückstand sei reines Eisenoxyd.

Werden 0,56 g ($^1/_{100}$ des Eisenatomgewichts) zur Gehaltbestimmung benutzt, so findet man den Procentgehalt des Eisens direct durch die Anzahl

der verbrauchten ccm der Natriumthiosulfatlösung. Ph. G. II begnügt sich mit einem Minimalgehalt von 9,5 Proc. Eisen, wenn sie für 1 g des Präparates einen Verbrauch von mindestens 17 ccm der volumetrischen Thiosulfatlösung verlangt.

Ferrum jodatum.

Dreissig Theile gepulverten Eisens 30
werden nach und nach *in eine Mischung aus*
Zweiundachtzig Theilen Jod 82
und
Hundert Theilen Wasser 100
unter fortwährendem Umrühren eingetragen. Die Lösung wird filtrirt, sobald ihre rothbraune Farbe grünlich geworden ist. Das Filter ist mit Wasser nachzuwaschen.

Nach dieser Vorschrift werde das Eisenjodür bei Bedarf bereitet und den vom Arzt verordneten flüssigen Mischungen zugesetzt. Soll es einer Pillenmasse zugefügt werden, so ist die Lösung in einer eisernen Schale möglichst rasch einzudampfen.

100 Theilen Eisenjodür entsprechen 82 Theile Jod.

Von der Vorschrift der Ph. Germ. II weicht das obige Verfahren darin ab, dass nach letzterem die ganze Jodmenge mit dem Wasser zu übergiessen und das Eisenpulver portionenweise zuzugeben ist, während Ph. Germ. II gerade umgekehrt verfährt. Nach dem vorgeschlagenen Modus bietet die Operation practische Vortheile, verläuft sehr glatt und gleichmässig, auch bleibt, wenn man sie in einem Kölbchen vornimmt, kein Jod im Halse hängen, was bei dem anderen Verfahren so leicht geschieht.

Dass bei der Darstellung des Präparates für eine Pillenmasse keine Filtration vonnöthen ist, scheint keiner besonderen Hervorhebung zu bedürfen.

Ferrum lacticum.

Ferrolactat.

Grünlichweisse, aus kleinen, nadelförmigen Krystallen bestehende Krusten oder krystallinisches Pulver von eigenthümlichem, aber nicht stark ausgeprägtem Geruche. Es löst sich langsam in 38,2 Theilen kalten Wassers, in 12 Theilen siedenden Wassers, kaum in Weingeist. Die grünlichgelbe, sauer reagirende wässerige Lösung wird durch Kaliumferricyanid sofort dunkelblau, durch Kaliumferrocyanid hellblau *gefällt*. Beim Erhitzen *verglimmt* es unter Verbreitung eines brenzlichen, caramelartigen Geruches und *hinterlässt 27 Procent* rothes Eisenoxyd.

Die wässerige Lösung *(1 = 50)* werde durch Bleiacetat, sowie nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoffwasser nur *weisslich* opalisirend getrübt. Ebenso verhalte sich die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung auf Zusatz von Baryumnitrat.

30 ccm der Lösung (1 = 50), nach Zusatz von *3 ccm* verdünnter Schwefelsäure *einige* Minuten gekocht und darauf mit überschüssiger Natronlauge versetzt, geben ein *Filtrat*, welches, nach Zusatz von *0,1 g Kaliumnatriumtartrat mit einigen Tropfen Kupfersulfatlösung (1 = 30)* erhitzt, keinen rothen Niederschlag abscheiden darf.

Zerreibt man das Salz mit Schwefelsäure, so mache sich weder eine Gasentwickelung, noch bei längerem Stehen eine Braunfärbung bemerkbar. Mit Salpetersäure durchfeuchtet, hinterlasse es beim Glühen rothes Eisenoxyd, welches an heisses Wasser nichts Wägbares abgeben darf.

Dieses Präparat hat zu einigen, meist nur redactionellen Verbesserungen Veranlassung gegeben.

Zunächst das Verhalten der Salzlösung zu den beiden Blutlaugensalzen, bei deren Einwirkung Ph. Germ. II von einer Färbung sprach, während doch eine Fällung, mit Färbung verbunden, eintritt. Sodann findet beim Erhitzen des Salzes nur eine höchst geringe Verkohlung statt, aber die Probe zeigt die Erscheinung des Verglimmens in sehr ausgesprochenem Grade.

Von einigen Seiten war die Schwierigkeit, das Salz in 38,2 Theilen Wasser zu lösen, hervorgehoben worden, sowie die Unzulänglichkeit dieses Wasserquantums. Jedoch reicht die angegebene Wassermenge aus, wenn man das Salz höchst fein zerrieben mit dem Wasser in einem verschlossenen Kölbchen einige Zeit anhaltend schüttelt.

Da die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die angesäuerte Salzlösung ausser einer geringen Ausscheidung weisslichen Schwefels bei Verunreinigung mit fremden Metallen auch farbige Opalescenzen hervorrufen wird, so erschien es nothwendig, bei der geduldeten Opalisirung das Beiwort: „weiss“ hinzuzufügen.

Bei der Prüfung des Salzes auf einen Zuckergehalt wurde zunächst die Menge der Schwefelsäure vermehrt; da bei Zusatz nur „einiger Tropfen“ verdünnter Schwefelsäure — wie Ph. Germ. II angiebt — selbst ein 10 Minuten langes anhaltendes Kochen kaum die Invertirung von Rohrzucker beginnt, während bei Zusatz von 3 ccm verdünnter Schwefelsäure selbst ein wenige Minuten fortgesetztes Sieden zum schönsten Nachweis des Rohrzuckers führt. Dass nach dem Zusatze der überschüssigen Natronlauge die Probe zu filtriren sei, war von Ph. Germ. II vergessen worden anzugeben, ist jedoch eine offenbare Nothwendigkeit. Die Reduction des Zuckers geschieht durch eine alkalische Kupferlösung. Den Verfassern der Ph. Germ. II lag offenbar die Fehling'sche Lösung im Sinne, welche sie, da

sie unter die Reagenzien nicht aufgenommen ist, aus ihren Bestandtheilen componiren liessen, indem sie angaben: „eine Lösung von 1 Theil Kupfersulfat und 3 Theilen Weinsäure in 20 Theilen Wasser, der man so viel Natronlauge, als zur Herstellung einer klaren, blauen Lösung erforderlich ist, hinzugefügt." Von dieser Flüssigkeit sind nun zur vorliegenden Probe einige Tropfen zu nehmen. Nun fertigt man sich eine solche Lösung zu diesem Zwecke doch nicht in so kleiner Menge an, wobei der grösste Theil unverbraucht bliebe; derselbe kann aber auch nicht aufbewahrt werden, da er schon nach wenigen Wochen verdorben ist und Zucker anzeigt, wo gar keiner ist. Darum empfiehlt sich eine kleine Aenderung des Textes, dahin gehend, dass man einige Tropfen einer reinen Kupfersulfatlösung zum stark alkalischen Filtrate zugiebt, nachdem in demselben zuvor etwas Tartarus natronatus aufgelöst worden, um das Kupferoxyd auch in der Siedehitze in Lösung zu halten. (In der Kälte wird es auch schon durch das milchsaure Natriumsalz in Lösung gehalten.) Die hierzu nöthige Kupfersulfatlösung (1 = 30) lässt sich unzersetzt längere Zeit aufbewahren, wie man sie in ähnlicher Stärke (6,94 = 200) zur Zuckerbestimmung an Stelle der Fehling'schen Lösung mit Vortheil vorräthig hält.

Die Angabe der Aschenmenge wurde in den ersten Abschnitt gebracht, da der Hauptnachdruck der Schlussprüfung in der Bestimmung liegt, dass der Glührückstand keine in Wasser löslichen Stoffe (Alkalien) enthalten darf. Dass hier keine Eisenbestimmung beabsichtigt ist, geht schon aus dem Beiworte „annähernd" 0,27 g hervor. Eine Eisenbestimmung ist bei der vorgeschriebenen Reinheitsprüfung auch zwecklos.

Infusa.

Aufgüsse.

Bei Aufgüssen, für welche die Menge der anzuwendenden Substanz nicht vorgeschrieben ist, wird auf 10 Theile Colatur 1 Theil Substanz genommen.

Bei Arzneikörpern, für welche eine Maximaldosis festgesetzt ist, muss die Menge desselben vom Arzte angegeben sein.

Zur Herstellung eines Aufgusses wird die Substanz in einem geeigneten Gefässe mit heissem Wasser übergossen, diese Mischung unter bisweiligem Umrühren 5 Minuten den Dämpfen des siedenden Wasserbades ausgesetzt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Coliren abgeschieden.

Infusum Sennae compositum.

Wiener Trank.

Fünf Theile zerschnittener Sennesblätter 5
werden mit
Vierzig Theilen heissen Wassers *40*

übergossen und 5 Minuten im Dampfbade erhitzt. In der nach dem Erkalten colirten Flüssigkeit werden

Fünf Theile Kaliumnatriumtartrat 5

und

Zehn Theile gewöhnlicher Manna 10

gelöst.

Die erhaltene Flüssigkeitsmenge betrage nach dem Absetzen und Coliren *50* Theile . . . . *50.*

Nur bei Bedarf zu bereiten.

Die für dieses Präparat vorgeschlagenen Veränderungen betreffen seine Concentration, sowie die jedesmalige Extemporirung bei Bedarf.

Die Vorschrift zum Wiener Trank machte von Ph. Bor. VI bis Ph. Germ. II mehrfache Wandlungen durch. Nach Ph. Bor. VI waren 4 Drachmen Sennesblätter mit 4 Unzen Wasser zu infundiren, in der $3^1/_2$ Unzen betragenden Colatur 4 Drachmen Natronweinstein und 6 Drachmen Manna zu lösen. Diese Zahlen ergeben das Verhältniss:

Sennesblätter	4	oder 5
Natronweinstein . . .	4	- 5
Manna	6	- 7,5
Gesammtinfusum . .	38	- 47,5

Von Ph. Bor. VII wurde an dem gegenseitigen Verhältnisse der 3 Ingredienzien nichts geändert, aber das Gewicht des fertigen Präparates (von 19) auf 15 Theile pro 2 Theile Sennesblätter herabgesetzt, hierdurch also ein concentrirteres Infusum geschaffen. Ph. Germ. I nahm diese Vorschrift der Ph. Bor. VII unverändert auf, Ph. Germ. II erhöhte die Menge der Manna um ein Drittel und nahm die Verhältnisse daher in nachfolgender Art:

Sennesblätter	5
Natronweinstein . . .	5
Manna	10
Gesammtinfusum . .	40.

Das Infusum hat also durch die letzte Pharmakopöe nochmals eine Concentration erfahren, durch Erhöhung der Manna sowohl als wie durch nochmalige Herabsetzung der Gesammtmenge (von 45) auf 40 Theile pro 5 Theile Sennesblätter.

Wenn die Ph.-Commission durch ihre obige Vorschrift nun diesen Weg der Concentration theilweise wieder zurückschreitet, so liess sie sich durch einige practische Gesichtspunkte leiten. Durch die Erhöhung der Manna hatte der Wiener Trank eine Dickflüssigkeit angenommen, die zwar nicht beiträgt zur besseren Haltbarkeit, aber den Geschmack noch unangenehmer macht. Vorzugsweise aber gab der Umstand Veranlassung zu der vorgeschlagenen Veränderung, dass hierdurch zur Bereitung des Präparates für jedes beliebige Quantum die einfachsten Zahlenverhältnisse gewonnen werden, welcher Umstand um so schwerer ins Gewicht fällt, weil die Commission zugleich eine Extemporirung des Mittels vorschreibt. Dieses Letztere mit allem Recht! Wenn sich auch das Senna-Infusum 1 bis 2 Tage

gut hält, fängt es aber meist schon am dritten Tage an zu säuern und nimmt dabei einen abweichenden Geruch an, der dem Kenner sofort die beginnende Zersetzung der Senna-Bestandtheile verräth. Damit Hand in Hand geht eine immer weiter gehende Schwächung seiner abführenden Kraft; erwiesenermaassen wirkt ein mehrere Tage altes, bereits in obigen Zustand der Zersetzung gelangtes Senna-Infusum lange nicht mehr so kräftig laxirend, als wie ein frisch bereitetes. Man kann zwar durch Zusatz von 1 pro mille Salicylsäure, zumal im Verein mit 3procent. Weingeist dem Wiener-Trank eine wochenlange Haltbarkeit sichern, und empfiehlt sich ein solcher Zusatz für Geschäfte, in denen der Wiener-Trank ein begehrter Handverkaufsartikel ist. Jedoch ist Anstand zu nehmen, solche Conservirungsmittel vorzuschreiben. Es passt für dieses Präparat vom Standpunkt des Gesetzes und der Wissenschaft aus ausschliesslich die jedesmalige Bereitung bei Bedarf. In Rücksicht hierauf empfiehlt sich für den Grad der Concentration ein Zurückgehen auf die Vorschrift der Ph. Bor. VI, mit der obenstehende übereinstimmt, wenn dem Mehrbetrage der Manna Rechnung getragen wird.

Jodoformium.

Jodoform.

Kleine, glänzende, *zart* und fettig anzufühlende hexagonale Blättchen oder Tafeln von citronengelber Farbe und durchdringendem, etwas safranartigem Geruche. Sie schmelzen bei nahezu 120°, sind mit den Dämpfen des siedenden Wassers flüchtig, fast unlöslich in Wasser, löslich in 50 Theilen kalten und ungefähr 10 Theilen siedenden Weingeistes und in 5,2 Theilen Aether.

Erhitzt sei es flüchtig; mit Wasser geschüttelt liefere es ein *farbloses* Filtrat, welches weder durch Silbernitrat noch durch Baryumnitrat verändert werde.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,2.
Maximale Tagesgabe 1,0.

Bei vorliegendem Artikel sind die Anforderungen auf das jetzt in vorzüglicher Güte von der „chem. Fabrik auf Actien, vormals Schering“ in Berlin dargestellte Jodoformium absolutum anzupassen. Dasselbe zeichnet sich durch grössere Reinheit, lockere Beschaffenheit und sehr zartes Anfühlen von dem in bekannter Weise gewonnenen Jodoform aus, welches letztere dichter, härter ist und sich mehr sandig anfühlt. Aus diesem Grunde ist es auch nicht angezeigt, von den Forderungen absoluter Indifferenz gegen Silbernitrat und Baryumnitrat irgendwie abzugehen.

Um übrigens eine Verwechselung resp. Verfälschung mit der ähnlichen Pikrinsäure vorzubeugen, event. dieselbe aufzufinden, wurde die Farblosig-

keit des mit dem Jodoform geschüttelten Wassers hervorgehoben. Pikrinsäure färbt bekanntlich das Wasser gelb.

Jodum.

Jod.

Schwarzgraue, metallisch glänzende, krystallinische, trockene, rhombische Tafeln oder Blättchen von eigenthümlichem Geruche, welche beim Erhitzen violette Dämpfe bilden, Stärkelösung blau färben, in etwa 5000 Theilen Wasser, in 10 Theilen Weingeist mit brauner Farbe löslich sind. Von Aether und Kaliumjodidlösung wird es mit brauner, von Chloroform und Benzol mit violetter Farbe reichlich gelöst.

Es muss in der Wärme *vollkommen* flüchtig sein.

0,5 g Jod geben, mit 20 ccm Wasser geschüttelt, ein Filtrat, dessen eine Hälfte, nachdem sie durch *einige Tropfen Natriumthiosulfatlösung* entfärbt und nach Zusatz eines Körnchens Ferrosulfat, eines Tropfens Eisenchloridlösung und etwas Natronlauge gelinde erwärmt worden, auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure sich nicht blau färben darf. Die andere Hälfte des Filtrates gebe, mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt und mit *überschüssigem* Silbernitrat ausgefällt, nach Trennung des Jodsilbers ein Filtrat, das nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure nur eine Trübung, aber keinen Niederschlag bilde.

0,127 g Jod mit *0,3 g* Kaliumjodid in *30 ccm* Wasser gelöst und mit Stärkelösung vermischt, müssen *9,85* bis *10,0 ccm* Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung zur Entfärbung gebrauchen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,05.
Maximale Tagesgabe 0,2.

Zur Prüfung des Jods auf Cyan und Chlor schreibt Ph. Germ. II eine Entfärbung des mit dem Jod geschüttelten Wassers durch Natriumsulfit vor. Einfacher ist es, an Stelle dieses wenig gebräuchlichen Reagenzes, dessen Lösung erst bei Bedarf anzufertigen ist, die zu vorliegendem Zwecke hinreichenden wenigen Tropfen Natriumthiosulfatlösung anzuwenden, die als volumetrische Flüssigkeit allenthalben vorräthig ist. Dieselbe thut auch denselben Dienst, als wie Natriumsulfit, da zum Schlusse nicht auf eine weisse Trübung, sondern auf Bläuung zu achten ist. Bei der Untersuchung auf Chlor bedarf man aber zur Entfärbung des Natriumsulfits gar nicht, da diese schon durch das überschüssige Ammoniak vollzogen wird. Darum wurde zu Anfang des zweiten Satzes des betreffenden Prüfungsabschnittes das Beiwort „entfärbten“ gestrichen. Jedoch erschien es zweckmässig, bei der Fällung

durch Silbernitrat hinzuzufügen: „überschüssig“, weil erst nach den letzten Parthien des Jods das Chlor vom Silber zu Chlorsilber gebunden wird, welches in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst bleiben und erst beim Ansäuern zur Ausscheidung gelangen soll.

Verwendet man 0,127 g Jod zur titrimetrischen Bestimmung, so zeigt die Zahl der verbrauchten ccm Natriumthiosulfats den Procentgehalt an reinem Jod durch Multiplication mit 10 direct an.

Italienische Beiträge zur Geschichte der Pharmacie und Botanik.

Bericht von F. A. Flückiger.

Die Betrachtung der Geschichte der Naturwissenschaften und der Pharmacie führt auf Schritt und Tritt in das alte Culturland Italien; es bedarf hier nicht des Nachweises, wie sich dieselben dort frühzeitig zu entwickeln begannen und namentlich auch am Ausgange des Mittelalters des grossen geistigen Aufschwunges jener Zeit, des „Rinascimento“, ebenfalls theilhaftig wurden. Unter den Begründern der wissenschaftlichen Botanik gehören einige der bedeutenderen Italien an und deutsche „Väter der Botanik“ pilgerten auch wohl über die Alpen, um ihr Wissen zu vertiefen. Derjenige unter den letzteren, welcher der Pharmakognosie insbesondere am besten gedient hat, Valerius Cordus, hat 1544 in Rom seine heute allerdings nicht mehr kenntliche Ruhestätte gefunden.

Es mag hier ferner unerörtert bleiben, ob die politische Zerrissenheit Italiens jenen Aufschwung gefördert oder gehemmt habe; was aber die berufsmässige Stellung der Pharmacie betrifft, so liegt es nahe, einen Vergleich anzustellen mit den um jene Zeit nicht minder zerfahrenen deutschen Landen. Wie sehr hier Magistrate und weltliche wie geistliche Fürsten der zahllosen kleinen Staatengebilde im XV. bis XVIII. Jahrhundert der Apotheke ihre gesetzgeberische Fürsorge angedeihen liessen, wird bezeugt durch die unabsehbare Reihe von bezüglichen Verordnungen, welche wohl der Mehrzahl nach schon von vornherein mit Hülfe der Presse zur Veröffentlichung gebracht wurden. Aehnliche politische Zustände mussten auch in Italien eine entsprechende reiche Entwickelung der pharmaceutisch-medicinischen Gesetzgebung hervorrufen. Von diesen Erwägungen ausgehend und mit einigen bezüglichen Werken bereits bekannt, wurde ich doch überrascht durch den vielfach interessanten

Inhalt der hiernach genannten Schriften, welche ich der freundlichen Aufmerksamkeit ihrer Verfasser verdanke.

Wahrscheinlich finden diese Abhandlungen nicht eine sehr grosse Verbreitung im Auslande; ich hoffe daher nichts überflüssiges zu unternehmen, wenn ich die wesentlichen Ergebnisse fleissiger und geschickter Arbeit italienischer Collegen in diesen Blättern beleuchte.

Obwohl man bei Betrachtung der älteren Pharmacie in Italien gewöhnlich von dem Eindruck begleitet wird, dass ähnliche Ursachen dort ähnliche Wirkungen zur Folge haben mussten wie anderswo, scheinen doch dort weniger eingreifende Bestimmungen über den Verkaufswerth der Drogen und Arzneien erlassen worden zu sein als z. B. in Deutschland, wo zahlreiche Städte und Fürsten gelegentlich oder regelmässig ihre besonderen Arzneitaxen aufstellten, aus welchen uns ein lebensvolles Bild pharmaceutischer Vergangenheit entgegentritt. Möglich, dass eingehendere Forschungen auch in Italien noch dergleichen zu Tage fördern, doch vermisst man sie einstweilen in den folgenden Schriften und in den darin vorkommenden literarischen Nachweisen, welche uns gleichwohl zur Genüge zeigen, wie sehr die italienische „Storia patria“ auch die Pharmacie aufmerksam berücksichtigt.

I.

Documenti storici spettanti alla medicina, chirurgia, farmaceutica conservati nell' archivio di stato in Modena. I. Serie, Elenco dei documenti esposti a Modena, durante il X. Congresso dell' associazione medica Italiana e facsimili di 24 autografi. — II. Serie, Notizie e pubblicazione di molti altri, appartenenti ai sec. XIV. e XV. offerte oggi all' XI. Congresso della stessa associazione in Perugia. Modena, 1885. 114 pp. 8°.

Der Director des Staatsarchivs in Modena, Cav. Cesare Foucard, hat, wie die Überschrift besagt, im September 1882, bei der Zusammenkunft des italienischen Aerzte-Vereines in Modena eine Ausstellung von Documenten veranstaltet, welche sich auf die Geschichte der Medicin, Chirurgie und Pharmacie, hauptsächlich im XV. Jahrhundert, beziehen. Nicht am wenigsten Interesse dürfen die Nachbildungen der Unterschriften von 24 berühmten italienischen Aerzten aus der Zeit von 1461 bis 1785 in Anspruch nehmen, darunter z. B. Antonio Musa Brassavolo, Marcello Malpighi, Lazaro Spallanzani.

Als sich der genannte Verein 1885 in Perugia versammelte, legte Foucard demselben ein umfangreiches Verzeichnis ähnlicher Documente des XIV. und XV. Jahrhunderts aus dem Archive von Modena vor.

Die vorliegende Schrift nennt in fortlaufenden Nummern den Inhalt der betreffenden Schriften; von pharmaceutischem Interesse sind darunter die nachstehenden. No. 61 und 62 Recept zu einem „Balsamo artifficiato“, dessen Ingredientien aber hier nicht angegeben sind. No. 62 Recept des XIV. Jahrhunderts zu einer Species gegen Hüftschmerzen (male del fiancho che procede da renello); unter den 20 Bestandtheilen sind höchstens hervorzuheben Cubeben, Muscatnuss, indische Nuss (Cocos). Man sieht also, dass damals, wie es scheint in Bologna, die Cubeben auch als Heilmittel, nicht wie sonst als Gewürz dienten.[1]

No. 63, vom Jahre 1440, gedenkt einer Rechnung über Arzneien, welche in Venedig durch den Arzt Benzi für den Markgrafen Nicolò III. d'Este gekauft wurden; leider werden sie hier nicht genannt. Ebensowenig die Vorräte, welche 1578 bei der Visitation einer Apotheke (Spezieria) in Modena vorgefunden wurden.

No. 219 gibt den vollständigen Text eines Vertrages, wodurch sich der Apotheker, Magister Jacobus speciarius filius, Arivabene de Arivabene am 23. Februar 1424 in Ferrara vor Notar und Zeugen verpflichtete, während 2 Jahre die im Vertrage genannten Arzneien und Drogen zu den dort beigesetzten Preisen dem Markgrafen Nicolaus von Este zu liefern. Aus dem umfangreichen Verzeichnisse seien hier nur die folgenden genannt. Acacia (d. h. ohne Zweifel Succus Acaciae[2]) das Pfund zu 2 Soldi, Aloë hepatica 17 Soldi, Quecksilber 12, Sublimat 18, Ammoniacum 14, gesponnene Baumwolle 7, Butter 2, Zimmt 14, Zucker 6, Cassia in canna (Cassia fistula) 5, Cassia tracta[3] 10, Cubeben das Pfund 1 Pfund (libre) und 16 Soldi, Camamilla das Pfund 2 Soldi, Confectio a vermibus 6 Soldi 6 Denarii, Campher das Pfund 4 Libre, Traganth das Pfund 10 Soldi, Indigo (Endeghum) das Pfund 1 Libre 16 Soldi, Muscatnuss das Pfd. 18 Soldi, Orpiment 12, Pfeffer 10, Requilicia (Süssholz) 1 Soldo 6 Den., Sementina (Flores Cinae) 16 Soldi, Senf 1, Rotes Sandel-

1) vergl. Flückiger, Pharmakognosie 1883. 875.

2) siehe Flückiger, Die Frankfurter Liste, Archiv der Pharm. 201 (1872) 461 oder S. 31 des Separat-Abdruckes.

3) mir unbekannt; vielleicht die Pulpa der Cassia fistula?

holz das Pfd. 1 Lib. 4 Soldi, Safran die Unze 5 Soldi 6 Den., Ingwer das Pfd. 18 Soldi, Zucker 6 Soldi.

Dieser Vertrag, welcher einigermassen Einblick in die Wertverhältnisse einer Anzahl von Drogen gewährt, wurde wiederholt, und zwar, wie es scheint, mit geringen Änderungen erneuert. 1433 kamen unter anderm hinzu Fusti garofalorum, Nelkenstiele [1], das Pfd. zu 8 Soldi, Gardamomos alexandrinos zu 1 Lib. 16 Soldi, Melegetas [2] zu demselben Preise, Seife zu 8 Soldi, wogegen unter anderem Acacia und Zucker fehlen. — Auf Bäder und Mineralwasser bezügliche Documente sind mehr nur von localem Interesse.

II.

A. Corradi. Gli antichi statuti degli Speziali. Brano di storia della Farmacia. Milano, 1886. 77 p. gr. 8°. — (Alte Apothekerordnungen, Beitrag zur Geschichte der Pharmacie.) Abdruck aus Annali universali di Medicina. Vol. 277.

Aus Luigi Manzoni, Bibliografia statuaria e storica italiana, Bologna 1879, ist ersichtlich, dass in der Bibliothek der Grafen Malvezzi in Bologna eine Apothekerordnung dieser Stadt vom Jahre 1377 aufbewahrt wird und dass solche „Statuti“ oder „Capitoli“ der Stadt Siena von 1355 und der Stadt Ferrara, welche letztere sich von 1381 bis 1793 erstrecken, in den betreffenden Bibliotheken zu finden sind. Cesare Foucard hat ferner 1859 schon veröffentlicht den Statuto dei Medici e degli Speziali von Venedig aus dem Jahre 1258 und Isnardi druckte 1861 in seiner Geschichte der Stadt Genua die Capitula artis Aromatariorum sive Spectiariorum (Apotheker) comunis Januae von 1488 ab.

Schon diese wenigen Beispiele berechtigen zu der Voraussetzung, dass die Magistrate oder Fürsten der blühenden italienischen Städte des Mittelalters sich der Regelung der pharmaceutischen und medicinischen Angelegenheiten eifrig angenommen haben und bei der Sorgfalt, welche dort derartigen Documenten gewidmet zu werden pflegt, lässt sich erwarten, dass die reichen Archive und Bibliotheken Italiens noch viele, vermutlich die meisten der vom Mittelalter bis zur Neuzeit erlassenen Apotheker-Gesetze unter ihren bewunderungswürdigen Schätzen bergen.

---

1) Flückiger, Pharmakognosie 1883. 764.
2) ebenda 855. 872.

Professor Corradi in Pavia, der Verfasser der vorliegenden Schrift, zählt hier derartige gedruckte und ungedruckte Verordnungen auf, um zu einer vollständigen Ausmittelung derselben den Anstoss zu geben. In diesem vorläufigen Verzeichnisse sind schon vertreten Bologna, Brescia, Cremona, Ferrara, Florenz, Genua, Lucca, Mailand, Mantua, Neapel, Novara, Padua, Palermo, Parma, Pistoja, Perugia, Pisa, Rom, Siena, Venedig, Verona, Vicenza, allerdings schon eine stattliche Zahl der edelsten Gemeinwesen der städtereichen Italia.

Der Statuto dell' Arte degli Speziali di Pisa vom Jahre 1497 führt uns die dortigen Apotheker als eine geschlossene Corporation, „L'Arte", vor, an deren Spitze 3 Consuln und 2 Räte, Taratori, standen; aus anderen Städten sind noch weiter ausgebildete derartige Einrichtungen bekannt. Die Taratori führten eine sehr weitgehende Aufsicht über die Beschaffenheit und Preise der Drogen und Präparate der Apotheken. Der Apotheker-Verein, „L'Università dell' Arte degli Speziali" hatte das Recht, jeden Standesgenossen zum Beitritte anzuhalten; wer nicht die Eintragung in die Matrikel bezahlte, verfiel einer hohen Geldbusse. In manchen Städten gehörten noch zu der „Apothekerkunst" Drogisten aller Art, Feinbäcker, Zuckerbäcker, Destillateure und andere Vertreter der in Italien von jeher so reich entwickelten Fabrication feinerer Genussmittel; derartige Bundesgenossen der Pharmacie werden oft unterschieden als Sottoposti oder Obbedienti. Bisweilen aber werden auch die Apotheker ihrerseits den Gilden der Kaufleute oder der „Università dei Medici" zugetheilt.

Im XV. Jahrhundert waren auch in Rom die Apotheker zunftmässig vereinigt und besassen in S. Lorenzo in Miranda eine kleine, ihnen 1430 vom Papste Martin V. überlassene Kirche, wo sie ein Armenhaus (Spedale pei poveri della loro arte) errichteten.[1]

Für die italienische Localgeschichte wie für die Geschichte der Pharmacie im allgemeinen wird ein vergleichendes Studium aller dieser Verhältnisse sehr wertvoll sein. Unter dem Schutze der städtischen Freiheit, wie im Schatten der blutigen Händel zwischen den zahlreichen fürstlichen und republicanischen Gemeinwesen scheinen es die Apotheker bisweilen verstanden zu haben, sich ein recht

---

1) Pasquale Adinolfi. Roma nell' età di mezzo. I (1881) Cap. XXI, § 11, p. 416—418.

bedeutendes Ansehen zu sichern. Dazu trug wohl z. B. in Pisa gerade zu Ende des XV. Jahrhunderts das unglückselige Verhältnis dieser Stadt zu dem „magnifico popolo di Firenze“ mächtig bei. Mit erstaunlicher Vollständigkeit war die Pharmacie in Pisa durch die umständlichsten Verordnungen geregelt. An den gebotenen Festtagen blieb auf jeder Seite des Flusses nur eine Apotheke geöffnet; erst nach der 23. Stunde durften die übrigen ohne Aufsehen zu erregen das Guckfensterchen, lo sportello, öffnen. Jeder Berufsgenosse musste in genau vorgeschriebener Weise am 27. September das Fest der Schutzpatrone der Pharmacie, Cosma und Damian, so wie am 15. August, in dem wundervollen Dom Pisas, den Himmelfahrtstag, Assunzione della Madonna, mitmachen.

Die Consuln dell' Arte hatten das Recht und die Pflicht, jede Apotheke vierteljährlich einer Besichtigung, cierca, zu unterwerfen; auch die Vorräte der oben genannten zugehörigen Gewerbsleute wurden geprüft. Mit ganz besonderer Sorgfalt wurden in Pisa, wie ja auch anderswo, der Theriak und andere Latwergen überwacht, deren richtige Mischung sich allerdings mit den damaligen Hülfsmitteln nachträglich nicht feststellen liess. Unter den verpönten Zusätzen werden genannt Esula (Euphorbia-Arten), Catapuzia (Euphorbia Lathyris) und Helleborus. Der religiöse Zeitgeist machte die Herstellung von Wachslichtern und Fackeln zu einem für manchen Apotheker erwünschten Nebengewerbe; auch dieses war genau geregelt und jedes Stück musste den Stempel der betreffenden Apotheke tragen. Daher war denn auch zu Dochten geeignete Baumwolle ein Verkaufsartikel der Apotheken.

Für eine Reihe von andern war die dem Käufer zu gewährende Tara durch die oben genannten Taratori genau vorgeschrieben. Unter diesen mögen hervorgehoben werden Trementina in otri (in Schläuchen) und Trementina veneziana; erstere ist wohl als der ursprüngliche Terpenthin aus Chios und Cypern zu deuten, welcher also um diese Zeit (1497) in Pisa noch zu haben war.[1]

Nur zwischen dem 15. October und 15. April durften gewisse Backwerke angefertigt werden, damit dergleichen in der heissen

1) Flückiger and Hanbury, Pharmacographia, 2d edition 1879, p. 609. — Eine frühere ausdrückliche Erwähnung der Terebinthina veneta ist mir nicht bekannt.

Jahreszeit gar nicht oder doch weniger genossen würden, indem wohl Angesichts der sumpfigen Umgebung Pisas zur Sommerszeit die Gefahr von Erkrankungen durch jene Leckereien gesteigert werden konnte.

Corradi ermöglicht eine Vergleichung dieses Pisanischen Statuto von 1497 mit den entsprechenden Verordnungen von Bologna (1377) und Genua (1488), indem er die Überschriften ihrer einzelnen Capitoli anführt. Capitel V des genuesischen Statuts bestimmt, „quod nullus speciarius faciat apothecam vel societatem cum aliquo medico in dicta arte“ und Capitel XXV: „quod nullus speciarius doceat suam artem aliquem sclavum[1]“.

Das schon (wahrscheinlich 1231 oder 1232) von Kaiser Friedrich II. erlassene Verbot[2] einer Verständigung des Arztes mit dem Apotheker (confectionarius) findet sich auch im Jahre 1258 in einem Capitolare von Venedig, noch nachdrücklicher aber wurde in Perugia 1378 untersagt, dass der Apotheker (Speziale) dem Arzte gebe „aliquam provisionem ut moretur et stet in camera ipsius spetiarii“.

Die zunftmässige Selbständigkeit, zu welcher sich bisweilen die Apotheker, die „Università degli Speziali“ einer Stadt vereinigten, hatte notwendigerweise eine gewisse Engherzigkeit, Überhebung und Ausschliesslichkeit im Gefolge. Solchen Übelständen suchten manche Bestimmungen die Spitze abzubrechen, indem z. B. den Mitgliedern der Università nach verschiedenen Richtungen gegenseitige Rücksichten auferlegt wurden. Die Apothekergenossenschaft in Ferrara erhielt 1409 vom Markgrafen Nicolò III. d'Este ihre Statuti, deren Capitolo 3 die Apotheker anwies, nötigenfalls für die Beerdigung der Genossen zu sorgen; Capitolo 5 betraf die Unterstützung verarmter Collegen. Diese Compagnia degli Speziali in Ferrara blühte bis in das vorige Jahrhundert; 1738 widmete sie den Schutzpatronen S. S.

---

1) Angesichts des bis in das XV. Jahrhundert von den italienischen Kaufleuten gelegentlich betriebenen Sclavenhandels, welcher bisweilen Sclaven und Sclavinnen nach Genua, Venedig u. s. w. führte, erscheint das obige Verbot wohl gerechtfertigt. Bekanntlich erachtete es selbst Lorenzo il Magnifico, der grosse Beschützer der Kunst und Wissenschaft, nicht unter seiner Würde, sich Sclavinnen zuführen zu lassen. — Vergl. auch Heyd, Levantehandel im Mittelalter II (1879) 543: Menschen (Sklaven).

2) Winkelmann, Acta imperii inedita 1880, 791; im Auszuge auch Archiv der Pharmacie Bd. 83 (1843) 195: Constitutiones Neapolitanae sive Siculae, Tit. XXXIV.

Cosma und Damiano eine kleine aber elegante, heute noch bestehende Kirche, während die „Università“ der ferraresischen Apotheker längst eingegangen ist.

Die erste im Druck erschienene Apothekerordnung ist wohl das „Breve milanese“, welches 1496 bei Leonardo Pachel in Mailand die Presse verliess. — Im XVI. Jahrhundert behauptete sich dieses Gesetzbuch ziemlich unverändert bis 1573 in 3 Auflagen unter dem Titel „Constitutiones Statuta et Ordinamenta Paratici[1] et Universitatis Aromatariorum sive Speciariorum Civitatis et suburbiorum Mediolani“. 1573 lautete der Titel Privilegium Aromatariorum etc.; unter den 54 Capiteln dieser Ordnung schreibt das 17. vor „quod Aromatarii debeant tenere libros bene ordinatos“ und das folgende handelt „de denuntiatione alterius Aromatarii“. Nummer 51 verbietet Piperino und Zafloro als verwerfliche Surrogate des Pfeffers und des Safrans.

Im 5. Bande des Periodico della Società Storica Comense findet sich die dem mailändischen Breve offenbar nachgebildete Apothekerordnung der Stadt Como vom Jahre 1514: „Statuti Paratici et Universitatis Aromatariorum Comi“, beginnend mit der Anrufung der Madonna und Sant' Abondio's, des Schutzheiligen der Stadt. Die 69 Paragraphen dieser Ordnung, welche auf einer ältern zu beruhen scheinen, werden ohne Nummern aufgeführt. Der Vorstand der Apothekergenossenschaft Comos wurde gebildet aus einem durch den Titel Abbate geehrten Präsidenten, 2 Consuln, einem Canovajo und 2 Sindachi. Dem mit einem geringen Gehalte bedachten Abbate standen beträchtliche Befugnisse zu, obwohl er nur auf ein Jahr gewählt und erst nach Verfluss von 2 Jahren wieder wählbar wurde. Das Original dieser Statuti von Como ist ein prachtvolles, mit Miniaturen versehenes Manuscript, welches im Staatsarchiv zu Mailand liegt. Dass dieselben der Hauptsache nach mit den entsprechenden Ordnungen anderer italienischer Städte jener Zeit übereinstimmen, versteht sich. Es würde aber sicherlich von Interesse sein, bezügliche Vergleichungen in grösserem Umfange anzustellen und auch andere Länder herbeizuziehen.

III.

Illustrazione del ducale Erbario Estense conservato nel R. Archivio di Stato in Modena. Da J. Camus, Professore nella R. Scuola

1) so viel als Zunft, Gilde, Verein von Ansehen (Paragium bei Du Cange).

militare ed O. Penzig, Direttore della R. Stazione agraria di Modena. Modena 1885, 46 pp., 8°. (Estr. dagli Atti della Società dei Naturalisti di Modena, Serie III, Vol. IV.)

Als Cesare d'Este im Jahre 1598 sein Herzogtum Ferrara dem Papste Clemens VIII. überlassen musste und nach Modena übersiedelte, nahm er unter andern Sammlungen des kunstliebenden Hauses Este auch ein Herbarium mit, welches jetzt im Staatsarchive in Modena aufbewahrt wird. Nach sorgfältiger Untersuchung konnten die Verfasser der vorliegenden Schrift feststellen, dass die Pflanzen desselben zwischen 1585 und 1598 in der Umgebung von Ferrara gesammelt worden sein müssen; vereinzelte Anzeichen sprechen dafür, dass vielleicht schon vor 1560 eine solche Sammlung in Ferrara angelegt worden wäre. Der Botaniker, welchem die Nachwelt für das uns glücklicherweise erhaltene „Erbario Estense“ verpflichtet ist, scheint wohl kein Gelehrter, sondern eher ein Gärtner gewesen zu sein. Italien besitzt allerdings heute noch von 2 seiner ausgezeichnetsten Botaniker, Andrea Cesalpino in Pisa und Ulisse Aldrovandi in Bologna bedeutende Herbarien aus dem XVI. Jahrhundert, neben welchen aber dieses Estensische ebenfalls, durch die Untersuchungen von Camus und Penzig, seine Stelle beanspruchen darf.

Diese schliessen sich der Ansicht Meyer's[1] an, dass der Engländer John Falconer, der kurz vor dem Jahre 1547 in Ferrara weilte, der erste war, welcher Pflanzen trocknete, also wohl zuerst den Anstoss zur Anlegung von Herbarien gab. Denn dasjenige von Aldrovandi geht bis 1554, dasjenige des Arztes Greault in Lyon bis 1558 zurück und das Herbarium Cesalpini's gehört in das Jahr 1563, wie hier nachgewiesen wird; das Aldrovandi'sche, aus 16 Bänden bestehend, harrt noch der Bearbeitung, während Caruel schon 1858 dem Herbarium Cesalpini's eine gründliche Untersuchung gewidmet hat. Nimmt man noch dazu die Herbarien von Rauwolf in Leiden und das in Basel aufbewahrte Bauhin'sche, so wird durch diese Herbarien wohl so ziemlich der Gesamtbestand an getrockneten Pflanzen aus dem XVI. Jahrhundert bezeichnet sein. Der Beitrag aus dem ehemaligen herzoglich Este'schen Besitze darf daher wohl mit Recht als willkommen begrüsst werden.

---

1) Geschichte der Botanik, IV (1857) 270.

Dass sich übrigens jene Familie auch noch in anderer Weise im Geiste der Zeit des Wiedererwachens der Wissenschaft einiges Verdienst um die Botanik erworben hat, zeigen die Verfasser der vorliegenden „Illustrazione“, indem sie aus den Schriften der herzoglichen Kanzlei (im Archive zu Modena) ein freundschaftliches Schreiben abdrucken, welches Alfonso II. d'Este am 31. Juli 1574 aus Ferrara an den türkischen Minister Mehemet Pascha erliess, um diesen zu bitten, dem Herzoge Holz, Früchte und Oel des Balsambaumes [1] und andere zur Bereitung des Theriaks [2] erforderliche Stoffe zu verschaffen. Ferner bat der Herzog um Samen von solchen Arzneipflanzen, welche etwa in seinen Gärten zur Blüte gebracht werden könnten und erbot sich zu Gegendiensten. Schon der Vater und der Ahnherr Alfonso's, Ercole II. und Alfonso I. hatten in den ersten Jahrzehnten des XVI. Jahrhunderts schöne Gärten in Ferrara und eine Orangerie auf einer Insel im Po angelegt. Als sich Amato Lusitano [3] 1540 bis 1547 in Ferrara aufhielt, rühmte er bewundernd die Pracht der Gärten des dortigen reichen Einwohners Acciajuoli, aus welchen Amatus Material zum Unterricht in der Pharmakognosie, „per l'insegnamento dei semplici“, bezog. 1542 sandte König Ferdinand aus Prag seinen Gärtner Claudius Reynart nach Italien, um die berühmten Gärten, besonders die ferraresischen zu sehen, damit er in Stand gesetzt werde, den um das Jahr 1537 in Prag angelegten königlichen Garten zu verschönern.

Im Archive zu Modena liegt ein wahrscheinlich um die Mitte des XVI. Jahrhunderts, vielleicht von einem deutschen Gärtner, verfasster Catalog des herzoglichen Pavillon-Gartens, welchen die Verfasser in der vorliegenden Schrift abdrucken liessen. Neben Zierpflanzen, wie z. B. Hyacinthen, Jonquillen (Narcissus Jonquilla L., siehe Archiv der Pharmacie Bd. 222, 1884, p. 481), Lilac, Tulipa, weist dieser Catalog auch Digitalis flore purpureo, so wie Solatrum majus (Atropa Belladonna?) auf. — Der Name Digitalis rührt meines Wissens von Leonhard Fuchs (1542) her [4],

1) Balsamea meccanensis Gleditsch (Balsamodendron gileadense Kunth); siehe Flückiger, Pharmakognosie 130.

2) dieses hochberühmte Electuarium wurde bekanntlich mit besonderer Virtuosität in Venedig bereitet, daher wohl das Interesse des Herzogs an diesem Präparate.

3) Flückiger l. c. 986.

4) ebenda 668.

spricht also hier dafür, dass dieser Catalog nach 1542 verfasst sein muss.

Nach diesem letzteren folgt das Verzeichnis des herzoglichen Herbariums mit den Namen, welche die Pflanzen in demselben führen; diese sind von den Verfassern in die Sprache der heutigen Systematik übersetzt und mit lehrreichen kritischen Bemerkungen versehen worden. Die Namen des Herbariums sind nicht selten schon aus zwei Wörtern gebildet, wie es später durch Linné zur Regel gemacht wurde.

Aus diesem Herbarium sind bemerkenswert: Lauro gregio, Prunus Laurocerasus, zwar nur noch als Abdruck auf dem Papier erhalten, doch mit aller Sicherheit kenntlich; auch in dem oben erwähnten Caesalpin'schen Herbarium findet sich Laurocerasus unter dem Namen Lauro regio. Der Kirschlorbeer ist zwischen 1546 und 1549 von Pierre Belon bei Trapezunt gefunden und durch ihn in Europa bekannt geworden.[1] 1550 war Belon wieder in Paris, wo 1553 sein Reisebericht, Observations etc., erschien. Unmöglich kann also wohl Prunus Laurocerasus vor dieser Zeit in das Estensische Herbar gelangt sein; durch Belon selbst wissen wir, dass der Kirschlorbeer z. B. 1558 im Garten von Pisa vorhanden war.[2]

Für die geringe Zuverlässigkeit mancher Benennungen des Herbars spricht die Bezeichnung Phu oder Valeriana minor, welche dort dem Thalictrum angustifolium L. beigelegt ist. Von einer Herba, welche der berühmte genuesische Admiral Andrea Doria, nach Aussage des Herbariums, in Italien eingeführt habe, ist leider nur noch ein Blatt übrig, welches sich nicht mehr bestimmen lässt.[3]

Die historisch bemerkenswerteste Pflanze des Erbario Estense ist wohl Tabacho oder Herba Regina, Nicotiana Tabacum; wahrscheinlich gibt es keine älteren Blätter und Blüten dieser Art als die hier liegenden.[4] Unter „Sena vera delle spiciarie che vien di Levante", Sennesblätter der Apotheken, finden sich Blätter und Früchte, welche von den Verfassern der Cassia obovata Colladon zugeschrieben werden. Die Hülse dieser Art ist so auffallend, dass sie nicht zu verkennen ist; ausserdem war ja Cassia obovata damals in Tos-

1) Flückiger l. c. 989.
2) ebenda 727.
3) ob wohl versucht worden ist, das Microscop zu Hülfe zu nehmen?
4) Flückiger l. c. 679.

cana in grösserem Masstabe angebaut.[1] Wenn dagegen auch ein Fruchtstand des Nelkenbaumes, Eugenia caryophyllata, im Herbar liegt, so darf wohl nicht etwa auf Cultur desselben geschlossen werden, denn die „Nelkenstiele“, Fusti oder Bastaroni di garofali, bildeten ja während des ganzen Mittelalters bis zur Gegenwart einen bedeutenden Artikel des Levantehandels der italienischen Seestädte.[2]

Masturtio oder Nasturtio d'India, Blätter und Blüten des aus Peru stammenden Tropaeolum minus L., dürften ebenfalls die ältesten Exemplare dieser Zierpflanze sein, welche 1596 in Pisa eingeführt wurde, aber allerdings schon früher Monardes und Clusius bekannt war. Auch der Blütenzweig der „Pomi di Etiopia oder Pomi d'oro“, Solanum Lycopersicum, gleichfalls aus Peru, verdient Beachtung; Mattioli gedenkt ihrer ebenfalls.

Ein Register der italienischen im Erbario Estense vorkommenden Namen und der von den Verfassern ausgemittelten systematischen Bestimmungen gibt ihrer „Illustrazione“ vollen Wert als Nachschlagewerk; es wird sich bei Untersuchungen über die Geschichte einzelner Pflanzen als sehr brauchbares Hülfsmittel erweisen, wie die wenigen, hier angeführten Beispiele darthun.

IV.

Jules Camus. Studio di lessicografia botanica sopra alcune note manoscritte del Sec. XVI in vernacolo Veneto. (Estr. dal Tomo II, Serie VI degli Atti del R. Istituto Veneto di sc. lett. ed arti.) Venezia 1884. 45 p., 8°.

In einem Exemplare eines 1543 bei Joh. Schott in Strassburg gedruckten, auf Dioscorides ruhenden Kräuterbuches[3] mit Holzschnitten (von Pritzel im Thesaurus Litteraturae Botanicae, 1872, S. 45, unter No. 1285 aufgeführt), im Besitze des Prof. O. Penzig in Genua, finden sich handschriftliche Randbemerkungen aus jener Zeit in italienischer Sprache, welche die dialectische Färbung der Gegend zwischen Lonigo, Verona und Mantua zeigen. Die Begründung der Annahme dieser Herkunft stützt der Verf. auf zahlreiche,

1) Flückiger l. c. 634.

2) ebenda 758.

3) nach Meyer, Geschichte der Botanik, IV. 302, werthloses Machwerk; es fehlt der Strassburger Bibliothek.

diesen Bemerkungen entnommene Beispiele und auf die zur Erläuterung geeigneten philologischen Schriften der italienischen und deutschen Literatur. Derselbe führt hierauf die erwähnten Bemerkungen zu jeder in dem Druckwerke genannten Pflanze vor und gibt ihre heutigen systematischen Namen an, was sich nur in sehr wenigen Fällen unausführbar erwiesen hat, wo nämlich auch die Abbildungen zu wünschen übrig lassen. Diese Bestimmung der alten italienischen Pflanzennamen ist begreiflicherweise für eingehendere Forschungen über die Geschichte einzelner Heilpflanzen und Nutzpflanzen und die Geschichte der Pharmacie überhaupt nicht ohne Belang.

Wir begnügen uns hervorzuheben, dass der unbekannte Schreiber der Randbemerkungen angibt, Ligustico oder Livisticho wachse in grosser Menge an der genuesischen Riviera und diene in Ligurien statt des Pfeffers gegen Blähungen (ventosità). — Es muss dahin gestellt bleiben, welche Pflanze dieses war, vermutlich nicht unser Levisticum officinale; diese Umbellifere habe ich wenigstens zwischen Spezia und Cannes nirgends getroffen. In wildwachsendem Zustande ist sie überhaupt durchaus unbekannt.[1]

Was ich in Betreff der Wandelungen des altgriechischen Wortes Glycyrrhize in den Sprachen des Mittelalters und der Neuzeit angeführt habe[2], findet hier, unter dem Artikel Radix dulcis, durch Camus eine weitere Ergänzung.

In einem Aufsatze: Botanique et Philologie, welcher in der „Feuille des Jeunes Naturalistes“ in Paris erschienen ist, bespricht Camus eben die Grundsätze, welche ihn bei der Bearbeitung der oben erwähnten Randbemerkungen eines Pflanzenfreundes des XVI. Jahrhunderts geleitet haben, um zu erörtern, in welcher Weise man vernünftiger Weise zu Werke gehen muss, um an der Hand philologischer Kenntnis die Erläuterung der alten Pflanzennamen mit Erfolg unternehmen zu können. Für die französische Sprache hat selbst

---

1) Zu diesem Schlusse berechtigen mich die Erkundigungen, welche ich zu diesem Zwecke auch in Ungarn und Siebenbürgen einzog, wobei ich mich, im October 1882, der gütigen Unterstützung Sr. Eminenz des Cardinal-Erzbischofs Dr. Haynald in Kalocsa zu erfreuen hatte. Demnach ist meine bezügliche Angabe in Pharmakognosie, 1883, S. 425 zu berichtigen; niemand kennt Levisticum als wildwachsende Pflanze.

2) Pharmakognosie, S. 353.

Littré in seinem grossen Wörterbuche gerade diesem Gebiete nicht die genügende Sorgfalt angedeihen lassen.'

V.

L'Opera Salernitana „Circa instans" ed il testo primitivo del „Grant Herbier en francoys", secondo due codici del secolo XV, conservati nella regia biblioteca Estense, per Giulio Camus, Professore nella R. Scuolo militare etc. In Modena, coi tipi della Società tipografica. 1886. — 155 Seiten gross 4°, mit einer Tafel Schriftproben in Heliotypie.

Wer sich mit Pflanzen vertraut machen will, welche im Mittelalter in Südeuropa und Mitteleuropa ihrer Heilwirkung oder sonstigen Nutzens wegen in Ansehen standen, begegnet in Italien, wie in Deutschland besondern Verzeichnissen derartiger Pflanzen. Eines der ehrwürdigsten, welches diesen beiden Ländern zugleich angehört, ist das Capitulare Karl's des Grossen aus dem Jahre 812;[1] um vielleicht 3 Jahrhunderte später und sehr viel reichhaltiger, weilt geradezu in medicinischer Absicht zusammengestellt, ist das Verzeichnis von Heilpflanzen und Drogen, welches unter dem Namen „Circa instans" aufgeführt wird. Diesem italienischen Verzeichnisse kommt in Betreff der Anzahl der Artikel bei weitem nicht gleich das aus dem Anfange des XV. Jahrhunderts stammende mittelniederdeutsche Arzneibuch aus Gotha[2] mit 275 Artikeln, welches im übrigen manche gute Anhaltspuncte gewährt und, wie es scheint, an Reichhaltigkeit hinter keinem derartigen Documente des deutschen Mittelalters zurücksteht.

„Circa instans negocium in simplicibus medicinis nostrum versatur propositum", — unsere Aufgabe bezieht sich jetzt auf die Erörterung der arzneilichen Rohstoffe —, lautet der Eingang des Manuscripts, welcher der hier vorliegenden Ausgabe sogar in heliotypischer Nachbildung der nicht gerade sehr schönen gotischen Schrift beigegeben ist. Und weiter erläutert der Verfasser: „Simplex autem medicina est que talis et qualis est a natura producta". Das Schlagwort „Circa instans" ist in Ermangelung einer Überschrift

1) Flückiger, Pharmakognosie, Berlin 1883. S. 1004.

2) Herausgegeben von Karl Regel, Gotha 1873. 42 Seiten in 4°, Programm des Gymnasium Ernestinum. — Vgl. auch Flückiger, l. c. 353 647, 688.

schon seit dem Mittelalter zur Bezeichnung dieser merkwürdigen Liste gebräuchlich;[1] bisweilen allerdings heisst sie auch Liber de medicina simplici oder Tractatus Herbarum.

Ludwig Choulant, der ausgezeichnete Kenner der Geschichte der Medicin führt aus Circa instans nach den ihm zugänglichen Quellen 273 Nummern, doch ohne weitere Bemerkungen an.[2] Auch der nicht minder ausgezeichnete Geschichtschreiber der Botanik, Ernst Meyer,[3] würdigte das Buch Circa instans vollauf nach seiner Bedeutung für die Erläuterung der mittelalterlichen Pflanzenkunde.

Als der Herzog Cesare d'Este im Jahre 1598 von Ferrara nach Modena übersiedelte, gelangte der ausgezeichnete, auch an Handschriften reiche Bücherschatz des in der Kunstgeschichte unvergesslichen Hauses Este nach Modena, wo sich nunmehr die „Biblioteca Estense“ als Eigentum der Stadt sorgsamer Pflege zu erfreuen hat. Der Professor an der dortigen Kriegsschule, Giulio Camus, fand 1885 in der Biblioteca Estense zwei mit Malereien gezierte Handschriften des XV. Jahrhunderts auf, deren eine zum ersten Male das Buch Circa instans vollständig gibt, während die andere sich im wesentlichen als eine französische Übersetzung desselben herausstellt, welche mit den Worten beginnt: „En ceste presente besoingne cest nostre propos et entencion de traitier des simples medicines“, also genau wie der lateinische Text. Der französische Übersetzer nennt sich Le petit Pelous und gibt an, seine Arbeit im Jahre 1458 ausgeführt zu haben.

Französische Bearbeitungen des Circa instans waren schon unter dem Namen „Grant herbier“ oder „Arbolayre“[4] bekannt, aber Ernst Meyer war es vorbehalten, dieselben als Übersetzungen des Circa instans zu erkennen.[5] Merkwürdigerweise ist das von Meyer

---

1) So sagt schon Saladin (Flückiger, Pharmakognosie p. 1017) fol. 3, im Capitel „Libri necessarii ipsi Aromatario“: „........ Antidotarium parvum quo omnes comuniter utuntur. Alius etiam liber aliqualiter usualis nominatus Circa instans et tractat de simplicibus secundum ordinem alphabeti sed parvum est in usu: sed consulo ut quilibet aromatarius penes se habeat et diligenter studeat quoniam in eo inveniet maximam utilitatem.“

2) Handbuch der Bücherkunde für die ältere Medicin, Leipzig 1841. 298.

3) Geschichte der Botanik. III (Königsberg, 1856). 511.

4) Flückiger l. c. p. 987.

5) am angef. Orte.

benutzte Manuscript aus der Universitätsbibliothek zu Königsberg verschwunden, wie Camus sich von dort berichten liess.[1] Um so verdienstlicher ist es daher, in dem Funde von Modena einen vollständigen Ersatz zu liefern, welcher ohne Zweifel älter ist als der Arbolayre der Pariser Bibliothek; dieser trägt, wie ich mich selbst überzeugte, keine Jahreszahl, wird aber von den Kennern als dem Jahre 1485 angehörig erachtet.

Prof. Camus, der durch eine Reihe von Schriften seine gründliche Bekanntschaft mit der Geschichte der Botanik erwiesen hat, unterzog sich in der vorliegenden Abhandlung[2] der Aufgabe, das Buch Circa instans mit der französischen Bearbeitung sorgfältig zu vergleichen, wobei er namentlich auch Gelegenheit zu zahlreichen, interessanten Bemerkungen fand, welche für die Geschichte der französischen Sprache von Belang sein mögen. Diese und eine genauere Beschreibung der Handschriften selbst, der Abkürzungen, welche nicht immer ganz leicht zu entziffern waren, gehen den Auszügen voran, welche Camus den beiden Handschriften entnommen hat.

Die letzteren behandeln ungefähr 500 Pflanzen, der lateinische Text ist mit 470 Miniaturen ausgestattet, von denen allerdings kaum 50 bescheidenen künstlerischen Anforderungen einigermassen gerecht werden. Die Bilder des französischen Theiles oder „Grant Herbier" sind, wenn auch einförmiger, doch im ganzen besser ausgeführt, entsprechen aber keineswegs immer dem Texte, sondern stellen mitunter ganz andere Dinge vor. Der Herausgeber weist ferner nach, dass „Le petit Pelous", der Übersetzer, in welchem Camus einen französischen, in Italien studirenden Mediciner zu vermuten geneigt ist, sich keineswegs genau an das Buch Circa instans gehalten, sondern bisweilen etwas weggelassen, oft auch anderes beigefügt hat. Die Schriftzeichen sind in der französischen Bearbeitung gleichfalls ziemlich unschöne, gotische Buchstaben, welche jedoch offenbar nicht von der gleichen Hand herrühren, wie diejenigen des lateinischen Circa instans oder Tractatus Herbarum. Hingegen hat Le petit Pelous noch ein grosses, über 4000 Artikel umfassendes Synonymen-Verzeichnis beigefügt, welches wahrscheinlich auf älteren Zusammen-

1) Seite 11 des vorliegenden Buches.

2) Abdruck aus Vol. IV, Serie II der Memorie della R. Accademia di Scienze, Lettere ed Arti di Modena, Sezione di Lettere, p. 49 e seg.

stellungen beruht. Dasselbe bezieht sich grösstentheils auf Arzneipflanzen, bringt aber auch hier und da der Medicin oder Pharmacie ganz fremde Wörter und bietet dergleichen nicht nur aus der lateinischen, sondern auch aus der griechischen und arabischen Sprache. Obwohl erläuternde Bemerkungen in diesem grossen Synonymen-Verzeichnisse fehlen oder doch nur sehr kurz gehalten sind, leistet es doch wie begreiflich, gute Dienste bei der Deutung alter Pflanzennamen und würde wohl einer vollständigen Bearbeitung wert sein. Dieses zeigt schon die von Camus hier mitgeteilte Auswahl, woraus sich aber auch erkennen lässt, dass der Herausgeber dieser Synonymen jedenfalls mit umsichtiger Kritik an sein Werk gehen müsste.

Aus dem Tractatus Herbarum oder Circa instans hat Camus 508 Artikel ausgezogen und denselben jedesmal die französische Übersetzung beigefügt, wie Le petit Pelous sie verfasst hat. Überall sind ferner die Namen der Pflanzen nach der gegenwärtigen Systematik in Anmerkung angeführt oder doch wenigstens in möglichster Wahrscheinlichkeit gedeutet, wo Gewissheit nicht zu erlangen war. In Betreff der Namen, welche Camus beibringt, wird man hier und da wohl anderer Ansicht sein können, sicherlich aber hat derselbe in der weitaus grössten Zahl der Fälle die Wahrheit zu ermitteln verstanden, so dass seine Arbeit für die Geschichte der Pharmakognosie von erheblichem Werte bleibt; die Benutzung derselben wird durch zwei gute Register sehr erleichtert.

No. 32, Seite 36 dürfte Antalis wohl jenes schon bei Myrepsus[1] vorkommende Dentalium oder Entalium bedeuten, worüber z. B. noch Schröder[2] ausführlich berichtete. No. 72, Seite 43,

1) Flückiger, Pharmakognosie 1009.

2) Pharmacopoeia medico-chymica. Ulm 1649. V. 328:

„Dentalium est conchula parva, oblonga, exterius asperula, intus levissima, tubuli modo concava, alteraque parte rimam habens canini dentis instar acuminatam, unde et dentalium nominatur.

N. Non piscis, sed vermis oblongus, ac tenuis dentalii incola est; adnascitur saxis marinis, conchisve vetustis.

Entalium ibidem testaceum quoddam est marinum, instar parvi cornu longiusculum, rectum et cavum, foris striatum, intus laeve, raro longitudinem digiti superans.“

Heute bilden die Dentalien die höchst eigentümliche Gruppe der Scaphopoda, welche auch in den Tiefen der europäischen Meere zu treffen sind. — Vergl. z. B. Claus, Grundzüge der Zoologie. 1882. 27.

Blatte bisantie; diese merkwürdige, ebenfalls dem Thierreiche entnommene Droge habe ich in meinen Documenten zur Geschichte der Pharmacie [1] erläutert.

Bei No. 336, Seite 97, verwirft Camus die Vermutung, dass Nux vomica der Circa instans der Same von Strychnos Nux vomica gewesen sein könnte. Dagegen lässt sich immerhin noch eine Stelle aus Serapion anführen, die nicht ohne Wahrscheinlichkeit doch auf die heutige Nux vomica gedeutet werden mag.[2] Dass diese zur Zeit Serapion's, im XI. oder XIII. Jahrhundert, der arabischen Medicin wirklich bekannt war, lässt sich annehmen, weil z. B. die deutschen Apotheken mindestens im Jahre 1500 die Strychnos-Samen führten.[3]

Bei No. 420, Seite 114, wird Sarcocolla wie gewöhnlich der nur dem Namen nach bekannten Penaea mucronata L. zugeschrieben. Die chemische Natur und die Herkunft der Sarcocolla sind noch nicht aufgeklärt, aber alles spricht dafür, darin eine Art Traganth zu erblicken und die Droge von einer Papilionacee abzuleiten.[4] — Penaea kann schon deswegen nicht in Betracht kommen, weil z. B. nach Bentham et Hooker, Genera Plantarum III (I, 1880) 202, die sämtlichen 9 Arten des Genus Penaea in Südafrika einheimisch sind, ebenso die 9 oder 10 Species Sarcocolla.

Zu No. 448, Seite 119, sei die Bemerkung gestattet, dass Hanbury und ich keineswegs Solatrum rusticum für Atropa Belladonna erklärten, sondern vielmehr geneigt sind, diese mit Camus (Nr. 468, Seite 123) in Strignum zu erkennen, wie aus unsern weitern Beiträgen zur Geschichte der Belladonna [5] zur Genüge hervorgeht. Im Arbolayre der Pariser Bibliothek steht bei Solatrum rusticum ausdrücklich das Synonym Alkakengi.

---

1) Archiv der Pharmacie 205 (1876); Seite 55 des Separatabdruckes, Halle, 1876.

2) Flückiger, Pharmakognosie 963.

3) Flückiger, Pharmakognosie 963 (nach einer Mitteilung von Prof. Schär).

4) Dymock, Materia medica of Western India. Bombay 1886. 290.

5) Pharmacographia, London 1879 p. 456. — Flückiger, Die Frankfurter Liste, Archiv der Pharmacie 201 (1872) 509 und Pharmakognosie p. 668.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Blausäure im Bittermandelwasser. (Vergl. Archiv S. 403 u. 494.) — O. Linde beschäftigte sich mit der Frage, ob die Vorschrift der Pharmakopöe, das Bittermandelwasser behufs Prüfung mit der doppelten Menge destillirten Wassers zu verdünnen, zweckmässig sei; ob und welche Vortheile ferner die als Ersatz für Magnesium hydricum pultiforme empfohlene Anreibung von Magnesia usta oder das basisch essigsaure Magnesiumoxyd vor ersterem habe; ob endlich es besser sei, die Silberlösung nach Vorschrift der Pharmakopöe nach und nach oder auf einmal zuzusetzen. Er gelangte zu folgenden Resultaten: Das Bittermandelwasser ist vor dem Titriren mit der doppelten Menge destillirten Wassers zu verdünnen, weil dann die chemische Umsetzung am schnellsten vor sich geht; die vorgenannten Magnesiapräparate ersetzen sich gegenseitig, müssen aber sämmtlich in reichlichem Ueberschusse hinzugegeben werden; von der Kaliumchromatlösung sind nicht „einige" Tropfen, sondern nur 1 bis 2 Tropfen auf 27 g Wasser zu nehmen; von der Silberlösung ist annähernd so viel, als zur Ausfällung des Cyanwasserstoffs genügt, auf einmal hinzuzusetzen; die Titration ist bei Tageslicht vorzunehmen, weil sich die bleibende röthliche Färbung am Tage leichter erkennen lässt, als bei Gas- oder Petroleumbeleuchtung. (*Pharm. Centralh.* 28, *307.*)

Ueber eine neue Chloroform-Reaction. — Bekanntlich erleidet das Chloroform, zumal wenn es nicht ganz wasserfrei ist, unter dem Einflusse des Tageslichtes eine allmähliche Zersetzung, die aber durch einen Zusatz von mindestens 0,5 Procent (einem specif. Gew. von 1,495 bis 1,496 entsprechend, Pharm. Germ. I.) bis 1 Procent (specif. Gew. = 1,485 bis 1,489, Pharm. Germ. II.) Weingeist, welcher die Zersetzungsproducte bindet, mit aller Sicherheit verhindert werden kann.

A. Jolles giebt eine Methode an, vermöge deren man leicht und sicher feststellen kann, in wie weit ein Chloroform in Bezug auf den Gehalt an Alkohol und anderen oxydirbaren Stoffen (Aldehyd, Aethylen etc.) den Anforderungen der Pharm. Germ. II entspricht. Sie beruht in Folgendem: Bringt man reines Chloroform in ein grösseres Reagensglas und setzt einige Körnchen chemisch reines Kaliummanganat (K^2MnO^4) hinzu, dann darf auch bei längerer Einwirkung weder an der Substanz noch an der Flüssigkeit irgend eine Veränderung wahrgenommen werden. Behandelt man in derselben Weise ein Chloroform, dessen Alkoholgehalt circa 2 Proc. beträgt oder der mit gleichwerthigen anderen oxydirbaren Substanzen verunreinigt ist, dann wird man nach einiger Einwirkung beim Schütteln an den Stellen, wo die zugesetzten Körnchen Kaliummanganat den Boden des Gefässes berührt haben, gelblich-braune Flecken wahrnehmen, die an dem Gefässe haften bleiben. Die Grösse und Intensität der gelblich-braunen Flecke nimmt mit höherem Alkoholgehalte entsprechend zu und schliesslich hat ein Gehalt von circa 6 Procent Alkohol die vollständige Reducirung der zugesetzten Körnchen K^2MnO^4 zu Kaliummanganit zu Folge. Diese Reaction beruht darauf, dass das Kaliummanganat — weit rascher als Kaliumpermanganat — durch Einwirkung von Alkohol oder anderer oxydirbarer Stoffe gemäss der chemischen Gleichung

$$K^2MnO^4 + C^2H^6O = K^2MnO^3 + H^2O + C^2H^4O$$

eine Umsetzung erfährt in Aldehyd und Kaliummanganit von der chemischen Zusammensetzung K^2MnO^3, über welchen Körper weitere Mittheilungen zu machen sich Verfasser vorbehält.

Die von Yvon zur Constatirung der Reinheit des Chloroforms vorgeschlagene Reaction mit $KMnO^4$ (Kaliumpermanganat) und Kalihydrat kann

selbstverständlich nicht mit der obigen zusammenfallen, schon aus dem Grunde nicht, weil bei der Yvon'schen Reaction die Anwendung von Kalilauge, mithin die Gegenwart von Wasser erforderlich ist. (*Pharmac. Centralh.* 28, *319.*)

Zur Eisenbestimmung im Extractum Ferri pomatum schlägt man nach O. Schweissinger folgenden Weg ein. Man verascht 2 g des Extractes in einem Porzellantiegel, übergiesst die braune Asche mit etwas Salzsäure und oxydirt mit einigen Körnchen chlorsauren Kalis. Darauf filtrirt man in ein mit einem Glasstöpsel verschliessbares Gefäss, giebt 1 g Jodkalium hinzu und stellt bei gelinder Wärme (etwa 40°) eine Stunde bei Seite. Darauf titrirt man unter Hinzufügung von etwas Stärkelösung mit Natriumthiosulfatlösung. Die jodometrische Bestimmung ist genügend genau und führt in kürzerer Zeit zum Ziel als die gewichtsanalytische, welche auch deswegen für den vorliegenden Zweck nicht zu empfehlen ist, weil die Asche des Extractum Ferri pomatum stets Phosphorsäure und auch Thonerde enthält und man, wenn die Abtrennung dieser Körper unterlassen wird, stets zu hohe Resultate erhält.

Ein Cubikcentimeter Zehntelnormalthiosulfat entspricht bei der volumetrischen Methode 0,0056 g Fe, oder 0,10 g Fe entspricht 17,85 ccm Thiosulfatlösung. Bei einem richtig bereiteten Extract, welches im Durchschnitt 5 bis 7 Procent Eisen enthält, wird man demnach bei Anwendung von 2 g Extract zur Bindung des freigewordenen Jods etwa 18 bis 25 ccm Zehntelnormalthiosulfat verbrauchen.

Soll der Eisengehalt der Tinctura Ferri pomata festgestellt werden, so wägt man 20 g derselben ab, dampft ein, verascht und verfährt wie oben angegeben. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass nicht alles Eisen aus dem Extract in Lösung geht und die Tinctur in der Regel im Verhältniss etwas schwächer gefunden wird, als das Extract, aus welchem sie bereitet wurde. Es beruht dies darauf, dass im Extractum Ferri pomatum fast stets bernsteinsaures Eisen enthalten ist, welches in verdünntem Alkohol sich nur theilweise löst. Die Unlöslichkeit des Eisens kann zuweilen sehr weit gehen, wie aus einem von E. Mylius mitgetheilten Falle hervorgeht, wo bei einem Gesammteisengehalt von 8 Procent beinahe 6 Procent als bernsteinsaures Eisen vorhanden waren. (*Pharm. Centralh.* 28, *296.*)

Citronensaure Magnesia. — Das Magnesium citricum effervescens der Pharmakopöe entspricht den ärztlichen Anforderungen insofern nur wenig, als in diesem Präparate vorwiegend das citronensaure Natron, nicht aber die citronensaure Magnesia zur Wirkung kommt. Um ein Präparat zu erhalten, welches wirklich nur aus citronensaurer Magnesia besteht und sich insbesondere zur Abgabe in Lösungen eignet, empfiehlt H. Unger, folgenden Weg einzuschlagen.

Man zerreibt 1000,0 Acidum citricum unter Anfeuchten mit Spiritus zu kleinen Körnchen und trocknet langsam bei circa 30° unter öfterem Umrühren auf Tellern oder Glasplatten. Man erhält circa 920,0 trockene granulirte Citronensäure. Weiter knetet man 630,0 selbst bereitete Magnesia carbonica mit Spiritus an, indem man das Volumen auf das geringste Maass einarbeitet und bringt in dünnen Lagen auf Glasplatten. Nach mässigem Trocknen kann man in der Reibschale leicht granuliren. Nun mischt man und hat ein ansehnliches und haltbares Präparat, welches den Forderungen des Mediziners entspricht und in der Receptur jeden Augenblick verwendet werden kann. Man löst 9/10 des verschriebenen Salzes in lauwarmen Wasser auf, lässt vollständig erkalten, fügt alle anderen Mixturbestandtheile zu und zuletzt 1/10 Magnesia citrica, lässt die Luft durch etwas sich entwickelnde Kohlensäure austreiben und verkorkt schnell unter Champagnerknoten. Hier wie bei Potio Riveri und dergl. verlangt der Arzt freie Kohlensäure, und es ist ein Recepturfehler, wenn man die Kohlensäure vollkommen entweichen lässt. (*Pharmac. Zeitung* 32, *363.*)

Spiritus saponatus. — Der Seifenspiritus der Pharm. Germ. II. leidet nach Unna und Mielck in Folge davon, dass die Aufstellung der Vorschrift offenbar ohne Beihilfe eines Dermatologen von Fach bewirkt worden ist, an drei Fehlern: er enthält nicht genug Seife, er ist ferner zu arm an Alkohol, wodurch das Eindringen des Seifengeistes erschwert wird, und er ist endlich nicht alkalisch genug, was gleichfalls verhindert, dass die Hornschicht gehörig durchdrungen und erweicht wird. Verfasser schlagen deshalb den schon längst bekannten Hebra'schen Seifengeist zur Aufnahme in die dritte Auflage der Pharmakopöe vor; derselbe besteht aus 100 Theilen Sapo viridis, 50 Th. 95procentigem Spiritus und $^1/_5$ Th. Oleum Lavendulae.

Verfasser glauben, die Empfehlung des Hebra'schen Seifengeistes noch durch einen weiteren Umstand begründen zu sollen; er besitzt nämlich die sehr werthvolle Eigenschaft, ein vorzügliches Lösungsmittel für eine Reihe differenter Stoffe zu sein, unter denen sich besonders auch mehrere, heutzutage häufiger gebrauchte Vehikel und Lösungsmittel gewisser Medikamente befinden. Der Seifengeist löst nämlich von Chloroform, Ol. terebinthinae, Pix liquida, Aether petrolei, Benzin, Aether bis zu gleichen Gewichtstheilen auf oder sogar noch mehr. Von Carboneum sulfuratum ein Fünftel des Gewichtes bei gewöhnlicher Temperatur, etwa zwei Fünftel bei Körperwärme.

Diese Eigenschaften besitzen die nach den Vorschriften beider Pharmakopöen hergestellten Spiritus saponati nicht. Gewiss ist es aber von hohem Werthe für die Dermatotherapie, dass man Stoffe und Medikamente, welche in Chloroform, Aether, Petroleumäther und Terpentinöl löslich sind, wenn sie sich in alkalischer Lösung halten, bis zu einem gewissen Grade auch mittelst desselben in dem Seifengeist zu lösen vermag. (*Durch Pharmac. Centralh.*)

Vinum Chinae. — O. Liebreich (vergl. Archiv S. 218 u. 497) empfiehlt folgende von E. Dieterich ausgearbeitete Vorschriften zu Vinum Chinae.

Vinum Chinae album.

200,0 Cort. Chinae,
750,0 Sacchari albi,
500,0 Mellis dep.,
300,0 Cognac,
4000,0 Vini albi generosi.

Man macerirt 8 Tage bei 15°, stellt noch weitere 8 Tage unter öfterem Umschütteln in einen kühlen Raum von 10 bis 12°, um die Ausscheidungen zu befördern, und filtrirt schliesslich im kühlen Raum.

Vinum Chinae rubrum.

200,0 Cort. Chinae,
750,0 Sacchari albi,
500,0 Mellis dep.,
200,0 Cognac,
4000,0 Vini rubri Gallici.

Bereitung wie beim vorhergehenden. (*Durch Pharmac. Centralh.*)

Entwickelung von schwefliger Säure und von Sauerstoff mit Hülfe des Kipp'schen Apparates. — Nachdem Winkler (vergl. Archiv S. 313) zur Entwickelung von Chlor ein bequemes Verfahren angegeben, empfiehlt G. Neumann, dasselbe auch für Erzeugung von schwefliger Säure und von Sauerstoff nutzbar zu machen.

Die schweflige Säure wird in einem Kipp'schen Apparat entwickelt, welcher mit conc. roher Schwefelsäure und einem zu Würfeln verarbeiteten Gemisch von 3 Th. Calciumsulfid und 1 Th. Gyps gefüllt ist. 0,5 kg dieser Würfel geben einen etwa 30 Stunden andauernden constanten Gasstrom. Mit Rücksicht auf die Oekonomie des Verfahrens empfiehlt es sich, von vornherein nicht mehr von den Würfeln in den Apparat zu bringen, als man voraussichtlich zu verbrauchen gedenkt. Gyps scheidet sich im untern Ge-

fäss des Apparates nicht aus, vielmehr behält das Gemisch während stattfindender Reaction seine ursprüngliche Würfelform bei.

Zur Darstellung von Sauerstoff beschickt man den Kipp'schen Apparat mit einem, ebenfalls zu Würfeln vereinigten Gemisch von 2 Th. Baryumsuperoxyd, 1 Th. Braunstein und 1 Th. Gyps. Als Entwicklungsflüssigkeit verwendet man Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist. Da neben Sauerstoff auch kleine Mengen Chlor gebildet werden, ist es nothwendig, das erzeugte Gas durch eine mit Kali- oder Natronlauge beschickte Waschflasche zu leiten. Es ist nicht rathsam, als Bindemittel den Gyps durch Stärke oder andere Substanzen zu ersetzen. (*Durch Pharmac. Zeitung.*) *G. H.*

Vom Auslande.

Terebenthenazoderivate, welche man aus Terpenthinöl durch Behandlung mit Salpetersäure erhält und als Hydroazocamphene bezeichnet, verlieren nach Tanret bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff die Hälfte ihres Sauerstoffs und gehen in basische Körper von eigenthümlichem Verhalten über, welche als Dihydrocamphine bezeichnet werden. Diese sind nach der Formel $C^{40}H^{34}N^2O^4$ zusammengesetzt und erst in der Nähe ihres Schmelzpunktes flüchtig. Sie sind wasserfrei, sehr löslich in Weingeist, Aether und Chloroform, und verbreiten beim Sublimiren einen schwachen Camphorgeruch. Gegen Lackmus verhalten sie sich neutral, mit Kalilauge erhitzt geben sie kein Ammoniak, sind also nicht als Amide anzusprechen. Mit Säuren verbinden sie sich zu wohl definirten, krystallisirbaren Salzen, von denen jedoch einige wenig beständig sind. In saurer Lösung geben sie mit Gerbsäure, Jodjodkalium und Kaliumquecksilberjodid Niederschläge. Hiernach zeigen diese Körper manche Uebereinstimmung mit Alkaloïden, speciell mit den neutral reagirenden, wie Caffeïn, Narcotin, Ergotinin und ähnlichen. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 517.*)

Die Stärkemehlbildung in den Chlorophyllkörnern ist eine länger bekannte Thatsache, dagegen wusste man über die Art und die Form, in welcher das gebildete Amylum von dieser seiner Bildungsstätte aus nach jenen Organen wandert, in denen man es in den grössten Mengen angehäuft findet, noch nichts Bestimmtes. Bellucci hat zur Aufhellung dieser Frage eine Reihe von Experimenten angestellt. Dabei sollte nicht nur entschieden werden, in Gestalt welchen Umbildungsproductes das im Chlorophyllkorn entstandene Amylum auswandert, sondern auch, ob hierbei nur ein rein chemischer Vorgang stattfinde oder zugleich ein physiologischer Processs ins Spiel komme. Dass die Bildung von Amylum unter Lichteinwirkung stattfinde, wusste man ebenso gut, als dass in der Dunkelheit diese Bildung nicht nur aufhöre, sondern das Amylum auch dabei aus den Chlorophyllkörnern wieder verschwinde. Bellucci suchte nun nach Mitteln, um das Chlorophyll auch unter Fortdauer der Lichtwirkung ausser Function zu setzen und zwar auf beliebig lange Zeit, ohne jedoch seine Lebensfähigkeit dauernd zu zerstören. Er fand diese Mittel im Aetherdampf, noch mehr im Chloroformdampf und in dem Kohlensäureanhydrid. Indem er diese Stoffe auf grüne Blätter wirken liess, konnte er constatiren, dass der Transport des Stärkemehls aus dem Chlorophyllkorn in Form von Glykose stattfindet und dass Luftzutritt während dieser somit auf einer physiologischen Thätigkeit basirenden Umbildung nöthig ist. (*Ann. di Chim. e di Farmacol. 1887, No. 4, p. 217.*)

Die Frauenmilch ist von Lajoux untersucht worden. Da in der von ihm veröffentlichten Gehaltstabelle auch die Milch von Individuen mitberücksichtigt worden ist, welche von acuten oder chronischen Krankheiten befallen waren, so sehen wir den Gehalt an festen Stoffen im Liter schwanken zwischen 49 und 14,3 g, an Fett zwischen 9 und 61 g, an Zucker zwischen

3 und 70 g, Albuminkörper zwischen 14 und 45 g, die Salze zwischen 1,1 und 5,2 g. Dagegen bieten einige beigefügte allgemeine Bemerkungen mehr Interesse. Das Caseïn der Frauenmilch fand der Autor im Gegensatz zu dem der Kuhmilch schwer coagulirbar durch Bleisubacetat. Ferner behauptet derselbe im Gegensatz zu den gewöhnlichen Angaben der Literaten, dass frische Kuhmilch stets schwach sauer reagire in Folge eines sehr geringen Gehaltes an Milchsäure. Die Frauenmilch dagegen hat nach ihm ausnahmslos schwach alkalische Reaction. Die letztere wird auch sowohl durch Lab, als durch Essigsäure schwieriger coagulirt, als die Kuhmilch. Endlich wird noch hervorgehoben, dass der Magen stets nur die von einem Individuum derselben Art herrührende Milch leicht und vollständig zu coaguliren vermag. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 407.*)

Die Wirkung des Hyoscinhydrochlorats soll bezüglich des mydriatischen Effectes nach Gley und Rondeau eine vorzügliche und derjenigen des Atropins in so fern überlegen sein, als sie bei gleicher Dosis rascher eintritt, energischer ist und länger andauert. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 446.*)

Wirkung der Aldehyde. — Gelegentlich experimenteller Untersuchungen über den Einfluss der Polymerisation auf die physiologische Wirkung der chemischen Körper hat Coppola die diesbezüglichen Verhältnisse auch betreffs der Acetaldehyde geprüft, wobei Aldehyd $= C^2H^4O$, Paraldehyd $= 3C^2H^4O$ und Metaldehyd $= xC^2H^4O$ in Betracht kamen.

Hiernach ist der gewöhnliche Acetaldehyd ein sehr prompt aber nicht anhaltend wirkendes Anästheticum, dessen Effect von einem Excitationsstadium begleitet und deshalb von sehr kurzer Dauer ist, weil in Folge des bekanntlich sehr niedrig, bei 20,8° liegenden Siedepunktes eine rasche Elimination seiner Dämpfe durch die Lunge stattfindet.

Langsamer wird Paraldehyd absorbirt und eliminirt. Weniger flüchtig und weniger wasserlöslich ist seine Wirkung weniger intensiv, in dreifacher Gewichts-, also in gleicher Molecularmenge wie Aldehyd gegeben, nicht zur Anästhesie, sondern nur zum Schlafe führend, zur ersteren erst in abermals verdreifachter Gabe.

Der in Wasser unlösliche, erst über 100° flüchtige, feste Metaldehyd endlich wirkt weder anästhesirend, noch hypnotisch, sondern auf das Rückenmark, tetanisirend. (*Ann. di Chim. e di Farmacol. 1887, Marzo, p. 138.*)

Die volumetrischen Harnstoffbestimmungen drehten sich in den letzten Jahren fast ausschliesslich um die Messung des durch Natriumhypobromit aus der Harnstofflösung entwickelten und in zweckmässig construirten Apparaten aufgefangenen Stickstoffs. Neu ist die jetzt von Campari angegebene Methode. Hiernach werden in einen Gasentwicklungskolben, der etwa 150 ccm fasst, 20 ccm einer zehnprocentigen Kaliumnitritlösung, 2 ccm der harnstoffhaltigen Flüssigkeit und 2 ccm fünfprocentiger Schwefelsäure gebracht und das sich beim langsamen, allmählich bis zum Kochen gesteigerten Erhitzen entwickelnde Kohlensäuregas in 110 ccm titrirtes Kalkwasser geleitet. Von dem letzteren trübgewordenen werden sodann 10 ccm mit Phenolphtaleïn gefärbt und so lange eine Lösung von 3,15 g Oxalsäure im Liter zugegeben, bis Entfärbung eintritt. Das hierzu verbrauchte Volum in ccm mit 0,0165 multiplicirt und das Product von 0,15 abgezogen, giebt die Menge des vorhanden gewesenen Harnstoffs in Grammen an. Die ganze Rechnung basirt auf der Thatsache, dass 1 Molekül Harnstoff bei dem beschriebenen Verfahren 1 Mol. Kohlensäureanhydrid liefert, welches seinerseits wieder 1 Mol. Calciumoxyd neutralisirt. Bedingung ist ein Kalkwasser, welches in 1 ccm 0,001273 g CaO enthält. (*Ann. di Chim. e di Farmacolog. 1887, Marzo, pag. 156.*)

Die Stickstoffbestimmung im Harn nach der Pflüger-Bohland-schen Methode wird von Garnier auf Grund einer Reihe vergleichender

Versuche jeder anderen vorgezogen und warm empfohlen, jedoch mit der kleinen Modification ausgeführt, dass die zur Zerstörung der stickstoffigen Harnbestandtheile benutzte Mischung von englischer mit Nordhäuser Schwefelsäure durch eine Auflösung von 1 Theil des jetzt im Handel vorkommenden reinen Schwefelsäureanhydrids in 3 Theilen englischer Schwefelsäure ersetzt wird, weil das käufliche Nordhäuser Vitriolöl häufig ammoniakhaltig ist. Hierdurch müssten nothwendig falsche Ergebnisse erhalten, zu viel Ammoniak gefunden und zu viel Stickstoff berechnet werden. Bekanntlich gehen bei der erwähnten Behandlung die organischen Stickstoffverbindungen in Ammoniak über, welches durch den Ueberschuss von Schwefelsäure zunächst gebunden bleibt, bis es im weiteren Verlauf des Verfahrens durch Natron freigemacht und in vorgeschlagene Normalschwefelsäure geleitet wird. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 557.*)

Die Bestimmung der Harnsäure mittelst Kaliumpermanganat ist von Blarez und Denigès genau studirt worden. Dieselben fanden, dass diese Methode, welcher keine genau definirte chemische Formel zu Grunde gelegt werden kann, eine Reihe bestimmter Vorsichtsmaasregeln bedarf, welche nicht ausser Acht gelassen werden dürfen, wenn man ein brauchbares Resultat erhalten will. Vor allem kommt es auf den Grad der Verdünnung und der Acidität der Lösung an, in welcher titrirt wird. Die Menge des verbrauchten Chamäleons ist nämlich grösser in stark saurer Flüssigkeit und deshalb kann der Coëfficient von Permanganat, welcher in die Rechnung eingesetzt werden muss, nur für ein bestimmtes Aciditätsverhältniss richtig sein.

Man gelangt zu richtigen Ergebnissen unter folgenden Bedingungen. Die Harnsäure wird mittelst einer ausreichenden Menge Alkali in Lösung gebracht, letztere soweit verdünnt, dass auf ein Theil Harnsäure mindestens 8000 Theile Flüssigkeit kommen und dann pro Liter 3,50 g Schwefelsäure zugesetzt. Wird nun ein Quantum dieser Lösung, welches nicht über 0,1 g Harnsäure enthält, mit Zehntel-Normalpermanganat in der Kälte bis zur beginnenden Rosafärbung austitrirt, so entspricht jeder Cubikcentimeter Permanganat 0,0074 g Harnsäure. An dem Permanganatverbrauch wird man zweckmässig diejenige Menge abziehen, welche nöthig ist, um einem der Versuchsflüssigkeit gleichen Volumen Wasser von gleichem Schwefelsäuregehalt die nämliche Rosafärbung zu ertheilen. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 482.*)

Acetanilidreactionen und Nachweis im Harn werden von Della Cella besprochen. Nach ihm färbt sich die heisse wässerige Lösung des Acetanilids mit Eisenchlorid roth, ebenso, nur dunkler mit Chromsäure in verdünnter Lösung. In concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löst sich Acetanilid ohne Färbung auf, veranlasst aber beim Erwärmen mit diesen, sowie mit arseniger Säure eine Rothfärbung.

Werden wenige Centigramme Acetanilid mit einigen Tropfen gelösten Mercurinitrats schwach erwärmt, so geht ersteres in Lösung und auf Zusatz von 3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure entsteht eine blutrothe Färbung. Leider sind alle diese Reactionen nicht streng charakteristisch, da sie auch noch mit einer Reihe anderer Körper erhalten werden.

Wurde 0.1 g Acetanilid pro Liter dem Harn zugesetzt und letzterer mit Aether ausgeschüttelt, so lieferte dieser einen Verdunstungsrückstand von schwach gelblicher Farbe, welcher sämmtliche vorbeschriebene Reactionen gab. Dagegen konnte auf diesem Wege im Harn kein Acetanilid nachgewiesen werden, wenn solches innerlich gegeben worden war, womit der Nachweis geliefert ist, dass Acetanilid nicht als solches in den Harn übergeht.

Wenn jedoch der Verfasser glaubt, die Frage nach der Form der Ausscheidung als eine noch offene bezeichnen zu müssen, so ist dem entgegenzuhalten, dass deutsche Forscher erkannt haben, dass Acetanilid als Paraamidophenolschwefelsäure durch den Harn eliminirt und in diesem durch die

Indophenolreaction erkannt wird. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 462.*)

Albuminkörper in Punctionsflüssigkeiten bestimmt Garnier in der Weise, dass er zunächst einen Theil der Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, mit Essigsäure genau neutralisirt und dann einen Kohlensäurestrom durchleitet. Der so erhaltene Niederschlag wird durch Waschen mit einer mässigen Menge 5procentiger Chlornatriumlösung von den Globulinen befreit, durch Erhitzen auf 110° unlöslich gemacht, dann mit Wasser, Weingeist und Aether gewaschen und nach dem Trocknen bei 105° gewogen. Er repräsentirt das Caseïn oder alkalische Albuminat.

Eine andere Menge der ursprünglichen Flüssigkeit wird jetzt defibrinirt und mit Magnesiumsulfat kalt gesättigt. Hierdurch erhält man Caseïn und die Globuline ausgefällt und behandelt diesen gemischten Niederschlag in der oben bezeichneten Weise. Wird von seinem Trockengewicht das Gewicht des bei dem erstbeschriebenen Verfahren ausgeschiedenen Caseïns abgezogen, so hat man damit die Menge der Globuline bestimmt.

Die beim ersten Verfahren durch Behandeln des Kohlensäureniederschlags mit Kochsalzlösung gewonnene Waschflüssigkeit kann weiterhin zur qualitativen Unterscheidung der darin enthaltenen Globulinarten verwendet werden, da bei ihrem Erwärmen zwischen 56 und 60° Fibrinogen, zwischen 75 und 80° Serumglobulin ausfällt. Letzteres wird auch schon durch Zusatz eines gleichen Volumens gesättigter Kochsalzlösung ausgefällt, ersteres nicht. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 459.*)

Die Untersuchung einer pleuritischen Flüssigkeit, welche von Barthe ausgeführt wurde, ergab im Liter 88 g feste, beim Abdampfen hinterbleibende Substanz. Darin befanden sich 0,93 g Fibrin, 5 g Fett, 0,5 g Caseïn, 0,83 g Paraglobulin, 3,33 g Fibrinogen, 42 g Paralbumin, 14,34 g Serin, 16,46 g sog. Extractivstoffe und 3,70 g anorganische Bestandtheile. Von Harnstoff und Hydropisin liess sich keine Spur nachweisen.

Die dominirende Eiweisssubstanz ist das Paralbumin. Der Autor wirft die Frage auf, ob der relative Reichthum an Fibrin und der starke Gehalt an Eiweisskörpern in einem solchen, ja jederzeit durch Punction leicht zu gewinnenden, pleuritischen Exsudat zu einer günstigen Prognose für den betreffenden Krankheitsfall berechtigen. Jedenfalls dürfte es sich der Mühe wohl verlohnen, solche Bestimmungen möglichst häufig zu wiederholen, da alsdann Schlüsse eher zu ziehen sein werden.

Die Fibrinbestimmung wird in einfachster Weise durch Aufgiessen der wiederholt kräftig agitirten Flüssigkeit auf ein Seidensieb, Auswaschen des darauf zurückbleibenden Coagulums mit Wasser, Weingeist und Aether und Wägung nach dem Trocknen bei 100° vorgenommen. Die Bestimmung des Gesammtgehaltes an Albuminkörpern geschieht in der durch Ausschüttelung mit Aetherweingeist vom Fett befreiten Flüssigkeit durch Méhu'sche Phenollösung, Auswaschen des auf einem Filter gesammelten Ausgeschiedenen mit schwachem Carbolwasser, Trocknen und Wägen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 545.*)

Als Reagenz auf Hemialbuminose oder Propepton, wie dieselbe auch genannt wird, empfiehlt Axenfeld die Pyrogallussäure, da solche noch bei grösseren Verdünnungen, wie das Ammoniumsulfat, Salpetersäure oder Pikrinsäure den gesuchten Eiweisskörper ausscheide. Die Empfindlichkeit dieser Probe soll zehnmal grösser sein, als derjenigen mit Salpetersäure. Mit ihrer Hülfe hat der genannte Autor das Vorkommen von Propepton im Getreidemehl und Brod, in den Leguminosensamen, in Milch und Käse nachgewiesen. Die sonst dabei benutzte Methode gründet sich auf die charakteristische Eigenschaft der Hemialbuminose, bei gewöhnlicher Temperatur mit Salpetersäure einen Niederschlag zu geben, welcher sich beim Erwärmen damit wie-

der auflöst, und auch hier gelang der Nachweis durch Pyrogallussäure stets dann noch, wenn das eben erwähnte Verfahren im Stiche liess. In der Kuhmilch wurde das Caseïn durch Essigsäure, Albumin und Paraglobulin durch Magnesiumsulfat ausgeschieden und dann durch Pyrogallussäure noch 0,13 Proc., in Frauenmilch 0,29 Proc. Hemialbuminose nachgewiesen, welche sich übrigens mit Ausnahme der Nerven- und Muskelsubztanz in allen thierischen Geweben vorfindet. (*Annali di Chim. e di Farmacol. 1887, No. 4, p. 193.*)

Die Kreatininreaction von Weyl wird bekanntlich in der Weise ausgeführt, dass man etwas von der Substanz, in welcher man Kreatinin vermuthet, in Wasser löst und in der Kälte einige Tropfen der Lösungen von Nitroprussidnatrium und Natriumcarbonat oder Aetznatron zusetzt, wo dann eine schöne Rothfärbung auftritt, welche nach dem Kochen mit Essigsäure in ein prachtvolles Blaugrün übergeht. Dass Neurin, Sulfoharnstoff, Taurin, Glycocoll, Sarkosin, Guanidin, Leucin, Tyrosin und Kreatin diese Reaction nicht geben, war bekannt. Nun hat aber Guareschi gezeigt, dass dieselbe auch in ausgezeichnet schöner Weise mit Hydantoïn und Methylhydantoïn eintritt und zwar noch in Lösungen wahrgenommen werden kann, welche $^{1}/_{40\,000}$ jener beiden Verbindungen enthalten. Noch mehr! Jedes Schmelzungsproduct von Harnstoff oder Sulfoharnstoff mit einem sauren Amidokörper, welcher Hydantoïn liefern kann, giebt jene Reaction gleichfalls. Wenn man also Harnstoff oder Sulfoharnstoff mit Sarkosin, Alanin oder Glycocoll schmilzt, nach dem Erkalten in Wasser löst und dann Nitroprussidnatrium und Natriumcarbonat zufügt, so entstehen die erstbeschriebenen Färbungen, so dass diese Reaction indirect auch zum Nachweis der bezeichneten Amidokörper, sowie des Harnstoffs benutzt werden kann. (*Annali di Chim. e di Farmacol., 1887, Nr. 4, p. 195.*)

Die Cholerabehandlung mit Tinctura Opii crocata ist Gegenstand einer umfangreichen experimentellen Studie seitens des Professor Capparelli in Catania gewesen. Hierbei zeigte sich, dass die innerliche Anwendung einer ausreichenden Menge dieser Tinctur die Secernirung des Magensafts bedeutend steigert und damit auch den Aciditätsgrad des Mageninhalts. Ja sogar die sonst alkalische Reaction des Darmsaftes und Darminhalts geht dadurch in eine ausgesprochen saure über. Je grösser die verabreichten Gaben der Tinctur, um so rascher und stärker stellt sich saure Reaction der Darmschleimhaut ein. Die Wirkung des Mittels beruht also nicht etwa auf einem direct schädlichen Einfluss auf die Cholerabacillen, sondern auf einer Ueberschwemmung derselben mit saurem Magensaft, worin sie nicht lebensfähig sind. Misserfolge bei der Behandlung der Cholera mit Opiumtinctur werden also entweder auf zu kleine Dosen oder auf die Anwendung derselben in einem Stadium zurückzuführen sein, wo durch die Arbeit der Bacillen die Structur der Darmschleimhaut schon in einem solchen Grade gelitten hat, dass andere pathogene Agentien und die durch die Cholerabacillen producirten Ptomaïne von hier aus ihren Einzug in den Organismus gehalten haben. Subcutane Application der Tinctur ist ohne Wirkung. Weder eine alkoholische Saffrantinctur, noch einfache Opiumtinctur vermögen die Tinctura Opii crocata zu ersetzen. (*Ann. di Chim. e di Farmacol. 1887, No. 4, p. 209.*)

Die directe Bindung des atmosphärischen Stickstoffs durch die Vegetation ist schon wiederholt in Referaten über Arbeiten von Berthelot in diesen Blättern besprochen worden. Jetzt registrirt derselbe auf Grund neuer, exacter Versuche die interessante Thatsache, dass diese Bindung des atmosphärischen Stickstoffs lediglich auf Rechnung der Ackererde selbst zu setzen ist und von der darauf lebenden Vegetation keineswegs unterstützt wird. Im Gegentheil, unter sonst gleichen Verhältnissen ist die Anreicherung einer bestimmten Ackererde mit Stickstoff weit bedeutender, wenn auf jener kein

Pflanzenwuchs vorhanden ist, da eben die Pflanzen dem Boden den von diesem der atmosphärischen Luft abgerungenen Stickstoff zu einem erheblichen Theile wieder entziehen. Während bei zwei zum Vergleiche bestimmten Versuchspaaren nach einer gewissen Zeit eine bestimmte Bodenmenge einmal 4,64 und 7,58 g Stickstoff aus der Luft aufgenommen bez. behalten hatte, wenn sie mit Pflanzen bedeckt war, so stiegen jene Zahlen auf 12,7 und 23,15 g bei der kahlen Bodenerde. Hieraus ergiebt sich die Rolle der künstlichen Düngung, welche eben darin besteht, jene Differenzen, welche sich mit steigender Intensität der Bodencultur erhöhen, zu beseitigen und unschädlich zu machen. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 476.*)

Einige Mineralquellen auf Java, nahe bei einander am Fusse eines Kalkgebirges im Districte Kouripan entspringend, zeichnen sich nach Meunier durch einen ganz enormen Salzgehalt aus. Die Analyse ergab im Liter 15—28 g feste Stoffe und es entspricht die Zusammensetzung dieses beim Verdunsten zurückbleibenden Salzgemenges den folgenden Zahlen:

Chlorcalcium	54
Chlormagnesium	40
Chlornatrium	3
Chlorkalium	1
Calciumcarbonat	2
	100.

Der geringe Kalkgehalt erscheint doppelt auffallend angesichts der Formation, welcher diese Quellen entspringen und ebenso überrascht das vollständige Fehlen der Sulfate. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 386.*)

Superphosphate und Nitrate gemischt zeigen einen schon öfters beobachteten Geruch nach Salpetrigsäure. Andouard hat nun experimentell nachgewiesen, dass diese beiden Substanzen sich durchaus nicht miteinander vertragen. Sobald ein derartiges Gemenge einer Temperatur von 25° ausgesetzt ist, so beginnt eine Zersetzung des Nitrats, welche einmal im Gange auch bei Temperaturen von 12° und noch weniger weiterschreitet. Neben dem sauren Calciumphosphat enthalten die Superphosphate des Handels vielfach noch freie Schwefelsäure. Beide zusammen scheiden die Salpetersäure aus den Nitraten ab, welche dann entweder als solche oder durch vorhandene organische Stoffe reducirt als Stickoxyd und salpetrige Säure weggeht. In einem wie im andern Falle ist das Resultat eine Verarmung des betreffenden Dungmaterials an oxydirtem Stickstoff. Soll ein bestimmter Gehalt an letzterem garantirt werden, so dürfen also die bezeichneten Substanzen nicht gleichzeitig vorhanden sein, da sonst wenige Wochen genügen, um jenen Stickstoffgehalt von 6 auf 3 Procent sinken zu lassen. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 353.*) Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Grundzüge der allgemeinen organischen Chemie. Dargestellt von Edv. Hjelt, Professor an der Universität zu Helsingfors. Berlin, Verlag von Robert Oppenheim. 1887.

Bei der enormen Thätigkeit, welche auf dem weiten Gebiete der Chemie des Kohlenstoffs herrscht, werden immer wieder neue Verbindungen geschaffen, neue chemische Thatsachen festgestellt und unsere Wissenschaft um eine Fülle der eingehendsten Spezialuntersuchungen bereichert. In consequenter Folge davon schwellen die Lehrbücher immer mehr an, da alle diese Untersuchungen in ihnen doch mehr oder minder berücksichtigt werden

müssen. Dadurch kann es aber dem Studirenden leicht geschehen, dass er bei solchem Ueberfluss des Dargebotenen sein Gedächtniss belastet mit ziemlich gleichgültigen, für den Fortschritt und, wenn man so sagen darf, für den Geist der Wissenschaft völlig irrelevanten Dingen, hingegen Feststellungen von allgemeiner, von typischer Wichtigkeit übersieht. Diesem Uebelstande abzuhelfen, ist Hjelt's Werkchen bestimmt, welches auf ca. 200 Seiten eine Darstellung der wichtigsten Kapitel aus dem allgemeinen und theoretischen Gebiete der organischen Chemie giebt. Hjelt's Grundzüge sind schon vor einigen Jahren in schwedischer Sprache erschienen, zur Zeit in zweiter Auflage und damit gleichzeitig in dieser deutschen Ausgabe.

Der Inhalt des Buches zerlegt sich in drei Hauptabschnitte, deren erster die Zusammensetzung der organischen Verbindungen behandelt und zwar hinsichtlich ihrer elementaren Zusammensetzung, ihrer Constitution, Isomerie und Homologie, ausserdem die organischen Radicale, sowie die Nomenclatur und Eintheilung der organischen Körper bespricht. Der zweite Abschnitt ist speciell den physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen gewidmet: Krystallform, Löslichkeit, spec. Gewicht, Schmelz- und Siedepunkt, Verbrennungs- und Bildungswärme. Hierher gehören ferner die optischen Eigenschaften der Verbindungen, ihre Phosphorenz und schliesslich das sehr interessante Kapitel: über das Verhältniss zwischen Farbe und Constitution.

Im letzten und umfangreichsten Abschnitte wird das allgemeine chemische Verhalten der organischen Verbindungen besprochen, geordnet nach dem Verlaufe der Reactionen. Von den einfacheren Verhältnissen steigt der Verfasser herauf zu den complicirteren Vorgängen; naturgemäss beginnend mit der Oxydation schliesst er an diese die Reduction. Dann folgen die anhydrischen Vorgänge und die Abspaltung von Halogenwasserstoff und im Gegensatze hierzu die Hydratisirungsprocesse, sowie das Anlagern von Halogenwasserstoff. Hieran reihen sich die Kapitel über das Anlagern von Kohlenstoff an Kohlenstoff, Zerfallen der Kohlenstoffbindung, Polymerisation, intramolekulare Atomumlagerungen etc. Den Schluss bilden Betrachtungen über die Einwirkung des Lichts und höherer Temperatur, über Fäulniss und Gährung und ein Anhang über die synthetische Bildung der organischen Substanz.

Die Durchsicht der Correcturbogen scheint der Verfasser leider etwas sehr flüchtig vorgenommen zu haben, wodurch eine grosse Anzahl kleiner Flüchtigkeitsfehler stehen geblieben ist. So heisst es mehrfach der oder jeder Atom statt das Atom, eine Kohlenwasserstoff, in statt im, der Accusativ ist mehrmals statt des Dativs angewandt; bei der Erklärung der Metamerie sagt der Verfasser: „Verbindungen, welche dieselbe Molekularformel besitzen, aber mehrere Kohlenstoffgruppen (Radicale) durch ein ein- oder mehrwerthiges Element verbunden enthalten, werden metamer genannt", während es selbstverständlich ein zwei- oder mehrwerthiges Element heissen muss, da ja ein einwerthiges Element die Verbindung zweier Kohlenstoffgruppen nicht bewirken kann. Derartige kleine lapsus calami, die der Leser sofort selbst verbessert, beeinträchtigen im übrigen den Werth des kleinen Werkes durchaus nicht, das ganz besonders auch unseren Fachgenossen empfohlen werden kann, denen es in vielen Fällen zweifelsohne weniger darauf ankommen wird, über alle möglichen Glieder des zahllosen Heeres der organischen Körper eingehender informirt zu werden, als vielmehr im Klaren zu sein über die Grundprincipien, nach denen auf diesem Felde gearbeitet wird.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Einleitung in das Studium der Chemie von Dr. Ira Remsen, Professor der Chemie an der John Hopkins Universität in Baltimore. Autorisirte deutsche Ausgabe bearbeitet von Dr. Karl Seubert, a. o. Professor der Chemie an der Universität Tübingen. Tübingen 1887. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

Im vorigen Jahre (dies. Arch. 24, 685) hatten wir Gelegenheit, Remsen's „Einleitung in das Studium der Kohlenstoffverbindungen" empfehlen zu

können. Diesem, einem speciellen Zweige der Chemie gewidmeten Werke ist nunmehr obige allgemeine „Einleitung in das Studium der Chemie" gefolgt, welche wir mit wahrem Vergnügen durchgelesen haben, wozu nicht wenig die klare, exacte und bei aller Knappheit doch gewandte Schreibweise beigetragen hat. Die Methode des Verfassers ist eine streng inductive — der Lernende wird nicht mit einem Ballast wenig oder gar nicht zusammenhängender Kenntnisse chemischer Thatsachen überschüttet, sondern es wird in erster Linie darauf hingewirkt, das selbständige chemische Denken in ihm zu erwecken und zu pflegen. Zur Erreichung dieses Zweckes werden die verschiedenen chemischen Vorgänge durch möglichst einfache, aber typische Beispiele erklärt und die theoretischen Anschauungen erst auf Grundlage der so erworbenen Kenntnisse zur Besprechung herangezogen.

Sehr richtig sagt Remsen auf Seite 31 seines Werkes bei der Beantwortung der Frage: Wie studirt man Chemie?: „Wir können recht viel von einzelnen chemischen Thatsachen wissen und doch herzlich wenig von Chemie als Wissenschaft. Wissenschaft ist organisirtes, geordnetes Wissen."

Der theoretische Unterricht wird überall durch zweckentsprechende Versuche, ca. 200 an der Zahl, unterstützt, die zudem so geschickt ausgewählt sind, dass sie einerseits die gewünschte Veranschaulichung des Gesagten durchaus darbieten, andererseits fast ausschliesslich so leicht ausführbar sind, dass keine grössere experimentelle Ausbildung zu ihrer Bewältigung nothwendig ist. Auf den reichen Inhalt des Werkes näher einzugehen, würde allzuweit führen. Gedacht sei nur besonders des elften und des letzten (26.) Kapitels. Ersteres beschäftigt sich mit der Theorie der festen und multiplen Proportionen, der Atomtheorie, den Molekülen, dem Status nascendi, der Valenz und dem Substitutionsvermögen der Elemente etc. etc., kurz und gut mit den wichtigsten Fundamenten der Chemie als Wissenschaft. Alle Erläuterungen sind derart verständlich gehalten, dass sie vom Studirenden unbedingt verstanden und seinem Geiste inkorporirt werden müssen. Das letzte Kapitel, gleich diesem von Prof. Seubert einer eingehenden Umarbeitung unterzogen, behandelt das natürliche System der Elemente und die bekannte Prout'sche Hypothese vom Wasserstoff als Urmaterie.

Jedem pharmazeutischen Lehrherrn, welcher seinem Eleven eine gediegene Einleitung in das Studium der chemischen Wissenschaft, wie sie heutzutage sich präsentirt, an die Hand geben will, kann Remsen's Werk (Ladenpreis 6 ℳ) aus vollster Ueberzeugung empfohlen werden.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Die künstlichen organischen Farbstoffe. Unter Zugrundelegung von sechs Vorlesungen, gehalten von Prof. Dr. E. Nölting, Director der „Ecole de Chimie" in Mülhausen, bearbeitet von Dr. Paul Julius. Berlin 1887. R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung.

Prof. Nölting ist auf diesem Gebiete eine so allgemein anerkannte Autorität, dass sein Name allein schon Gewähr dafür bietet, dass das kleine Werk, gewissermaassen eine gedrängte Monographie all der vielen künstlichen organischen Farbstoffe, auf der Höhe der Zeit steht, um so mehr, als der Bearbeiter zudem in der Lage war, sich der freundlichen Unterstützung von O. N. Witt und Emil Jakobsen erfreuen zu dürfen. Ein näheres Eingehen auf den Inhalt des Buches, dessen äussere Ausstattung gleichfalls eine gediegene ist, dürfte an dieser Stelle kaum erforderlich sein. Wer jedoch von den Kollegen diesem interessanten Felde ein wärmeres Interesse entgegenbringt, der wird die Anschaffung des Buches gewiss nicht bereuen.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. August. 2

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 16. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 16.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

C. Bücherschau.

Ausgegeben den 5. September.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaction (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mittheilungen an die Archiv-Verwaltung (Med.-Ass. Pusch in Dessau) einzusenden.

Im Selbstverlage des Vereins. — In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 16. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Arbeiten der Pharmakopöe-Commision des deutschen Apotheker-Vereins.

Natrium bromatum.

Natriumbromid.

Weisses, krystallinisches Pulver, in *1,2* Theilen Wasser und *10* Theilen Weingeist löslich, *in 100 Theilen mindestens 95 Theile wasserfreies Salz enthaltend.* Am Oehre des Platindrahts erhitzt, giebt es eine gelbe Flamme; die wässerige Lösung, mit wenig Chlorwasser vermischt und mit *Chloroform* geschüttelt, färbt letzteres rothgelb.

Durch ein blaues Glas betrachtet, darf die durch das Salz gefärbte Flamme nicht dauernd roth erscheinen. Zerriebenes Natriumbromid, auf weissem Porzellan ausgebreitet, darf sich bei Zusatz eines Tropfens verdünnter Schwefelsäure nicht sofort gelb färben. Auf befeuchtetes rothes Lackmuspapier gelegt, darf dasselbe die berührten Stellen nicht sogleich violettblau färben.

20 *ccm* der wässerigen Lösung (1 = 20), mit einigen Tropfen Eisenchlorid vermischt und mit Chloroform geschüttelt, dürfen letzteres nicht violett färben. 20 *ccm* derselben Lösung dürfen durch 4 Tropfen Baryumnitrat nicht getrübt werden. *Schwefelwasserstoffwasser darf die wässerige Lösung nicht verändern.*

Wird 0,1 g Natriumbromid in 10 ccm Wasser gelöst, mit 4 ccm der Ammoniumcarbonatlösung vermischt und unter Umschütteln mit 11 ccm Zehntelnormal-Silberlösung ausgefällt, darauf die Mischung kurze Zeit auf 50 — 60° erwärmt, so darf die nach dem Erkalten abfiltrirte Flüssigkeit, mit Salpetersäure angesäuert, nur schwach opalisirend getrübt werden.

Beschreibung und Prüfung dieses Präparates haben mehrfache Aenderungen erlitten, ohne dass dadurch die Anforderungen, die von Ph. Germ. II an dasselbe gestellt wurden, alterirt werden.

Die Pharmakopöe beschreibt das Salz als an trockner Luft unveränderlich. An wasserfreier Luft kann es allerdings nicht Feuchtigkeit anziehen, aber an sogenannter trockner Luft nimmt es begierig Wasserdampf an und zwar bis zu einem Drittel seines Gewichtes, indem es sich in ($NaBr + 2H^2O$) verwandelt, ohne dass diese Wasseraufnahme ein Feuchtwerden oder Zerfliessen mit sich brächte, da das Wasser als Krystallwasser gebunden wird. Daher wurde obige Bezeichnung: „an trockner Luft unveränderlich" gestrichen und, da eine Bestimmung des Wassergehaltes dieses so stark hygroscopischen Salzes unbedingt nöthig erschien, ein Mindestgehalt von 95 Procent NaBr verlangt. Eine billige Berücksichtigung der practischen Verhältnisse gebieten eine solche Licenz, wie sie ja Ph. Germ. II bei dem in ähnlicher Weise ausgezeichneten Kaliumcarbonat gleichfalls duldet. Selbst um diese Grenze nicht zu überschreiten, bedarf es für das Standgefäss der Officin bei seinem öfteren Oeffnen eines gutschliessenden Stöpsels.

Die Löslichkeit des Salzes in Wasser und Weingeist wurde von der Pharm. Germ. unrichtig angegeben. Das trockne Bromnatrium löst sich bei 15° schon in 1,2 Theilen Wasser (Ph. G. spricht von 1,8 Theilen), aber erst in 10 Theilen Weingeist vom spec. Gewicht 0,830 (nach Ph. Germ. in 5 Theilen!). Je wasserhaltiger das Salz ist, um so leichter löst es sich in Wasser und Weingeist auf; das Salz mit 2 Mol. Krystallwasser verlangt zur Lösung nur 0,7 Theile Wasser und 7 Theile Weingeist.

Zur Identitätsreaction schreibt Ph. Germ. II, abweichend von ihrem sonstigen Verfahren, Aether statt des Chloroforms vor. Wenngleich der Aether auch brauchbar ist zur Aufnahme des freigewordenen Broms, so eignet er sich in der That weniger gut, da er nicht unbedeutende Mengen Brom zu binden vermag, sodass die Mischung der Salzlösung mit 1 Tropfen eines abgeschwächten Chlorwassers nach dem Schütteln mit Aether wieder farblos werden kann.

Die Prüfung des Bromnatriums war durch Aufnahme der Behandlung mit Schwefelwasserstoff auch auf Schwermetalle auszudehnen, da bereits eine Verunreinigung des Salzes mit Blei bekannt worden ist.

Schliesslich empfiehlt die Commission an Stelle der Titrirung mit Silbernitrat eine andere Prüfungsmethode auf Chlor, nicht als ob die Titrirung nicht genüge, vielmehr im Bestreben, den gefahndeten Körper in irgend einer Weise vor Augen zu führen. Man titrirt doch erst, wenn man sich von der Anwesenheit eines Körpers bereits überzeugt hat. Die Titrirmethode ist eben eine quantitative Analyse und kann wohl zuweilen, wie in vorliegendem Falle, als qualitative benutzt werden, aber unter sehr grosser Beschränkung. Wenn das Bromnatrium nur geringe Mengen Bromkalium enthält, so verdeckt dies einen nicht unansehnlichen Chlorgehalt bei der Titrirung, da dem kleineren Atomgewichte des Chlors das grössere Atomgewicht des Kaliums ausgleichend gegenübersteht. Eine Mischung aus 73,43 Proc. Bromkalium und 26,57 Proc. Chlornatrium erfordert genau die gleiche Menge Silbernitrat zur Ausfällung, als wie chemisch reines Bromnatrium, kann daher in beliebiger Menge dem letzteren beigemischt sein, ohne dass dies durch die Titrirung mit Silberlösung entdeckt würde. — Nach

der oben vorgeschlagenen Methode wird eine Beimengung von wenigen Procent Chlornatrium mit Sicherheit nachgewiesen. Das durch das Silbernitrat gefällte Bromsilber löst sich selbst beim Erwärmen nur so spurenweise in Ammoniumcarbonatlösung (vide Verzeichniss der Reagentien!), dass das angesäuerte Filtrat kaum opalisirend erscheint und selbst nach mehreren Stunden nichts absetzt. Enthält das Salz aber Chlormetalle, so löst sich das entstehende Chlorsilber, zumal beim Erhitzen, in dem Ammoniumcarbonat auf, sodass es sich aus dem Filtrate beim Ansäuern wieder ausscheidet und eine mehr oder minder starke Trübung hervorruft. Bei 1 Proc. Chlornatrium im Bromnatrium entsteht im Filtrate beim Ansäuern eine starke Opalescenz, die nach $^1/_2$ Stunde in Undurchsichtigkeit übergeht; bei 2 Proc. Chlornatrium wird sie schon nach 10 Minuten undurchsichtig, bei 3 Proc. Chlornatrium fast sofort. Somit beschränkt obige Textfassung einen Gehalt an Chlornatrium auf noch nicht 1 Proc., da dies auch die Fabrikation leistet. Bei Anstellung der Probe ist wesentlich, dass das Ammoniumcarbonat bereits beim Ausfällen zugegen ist, da es zusammengeballtes Chlorsilber viel schwieriger löst. Durch das nachfolgende Erhitzen wird das Lösungsvermögen desselben aufs Vierfache erhöht (bei 60° lösen 4 ccm Ammoniumcarbonatlösung das Chlorsilber aus 0,04 g Chlornatrium), sowie auch eine Klärung der Flüssigkeit erzielt, sodass sie leicht und klar filtrirt, und der Nachweis des Chlors mit aller Sicherheit geführt werden kann. Die Stärke der Trübung ist zugleich das Maass für die vorhandene Chlormenge, und ihr Erscheinen viel weniger abhängig von difficilen Bedingungen, wie sie bei der Titrirung obwalten, bei der der ganze Erfolg von der Trockenheit des Salzes, Titrestellung der Silberlösung und Richtigkeit der Apparate abhängt, und der ungünstige Ausfall zu mannichfachem Zweifel Raum giebt, da man den incriminirten Körper nicht wahrnimmt.

Natrium carbonicum.

Natriumcarbonat.

Farblose, durchscheinende, an der Luft verwitternde Krystalle von alkalischem Geschmacke, mit *1,6* Theilen kalten und *0,2* Theilen siedenden Wassers eine alkalische Lösung gebend, in Weingeist unlöslich. Das Salz braust mit Säuren auf und färbt, am Oehre des Platindrahts erhitzt, die Flamme gelb. Es enthält in 100 Theilen 37 Theile wasserfreien Natriumcarbonats.

Die wässerige Lösung (1 = 50) werde durch Schwefelammonium nicht verändert. Mit Essigsäure übersättigt darf sie weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Baryumnitrat verändert und nach Zusatz von Salpetersäure durch Silbernitrat nach 10 Minuten nur *weisslich* opalisirend getrübt werden.

Mit Natronlauge erwärmt darf das Salz kein Ammoniak entwickeln.

2 g des Salzes, in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst, und mit Jodlösung bis zur ganz schwachen Gelbfärbung versetzt, dürfen nach Zusatz von Zink, unter den bei Acidum hydrochloricum erwähnten Bedingungen das mit der concentrirten Silberlösung (1 = 2) benetzte Papier nicht verändern.

Die Löslichkeitsverhältnisse des krystallisirten Natriumcarbonats sind von Ph. Germ. II nicht ganz zutreffend angegeben; obige Zahlen stimmen besser zu den Thatsachen.

Bei der Prüfung des Präparates ist ausser den von Ph. Germ. II berücksichtigten Verunreinigungen Bedacht zu nehmen auf Schwefelnatrium, Natriumthiosulfat und Ammoniak. Für letzteres wurde das von der Pharmakopöe gebräuchliche Verfahren des Erwärmens mit Natronlauge aufgenommen. Man kann zwar eine Beimengung von Ammoniakverbindungen schon durch einfaches Erhitzen der Soda im Glassrohre auffinden; hierbei findet jedoch ein Aufspritzen der schmelzenden Masse statt, welches störend wirkt. — Die Prüfung auf Sulfide und Thiosulfate wurde mit derjenigen auf Chlor verbunden, insofern bei Gegenwart selbst sehr geringer Quantitäten der genannten Stoffe die Ausscheidung von schwarzem Schwefelsilber erfolgt. Wenn also die durch den gestatteten kleinen Chlorgehalt entstehende Opalescenz eine weissliche ist, so sind Sulfide und Thiosulfate ausgeschlossen.

Natrium carbonicum crudum.

Soda.

Farblose Krystalle oder krystallinische Massen von alkalischer Reaction, an der Luft verwitternd, in *2* Theilen Wasser, in Säuren unter Aufbrausen löslich, in 100 Theilen mindestens 32 Theile wasserfreien Natriumcarbonats enthaltend.

5,3 g des Salzes bedürfen zur Neutralisation mindestens 32 ccm Normalsalzsäure.

Bei diesem Artikel wurde das Beiwort: „grosse", welches Ph. Germ. II bei Schilderung der Krystalle gebraucht, weggelassen. Wenn auch die Krystalle des rohen Natriumcarbonats häufig gross sind, so findet man doch auch kleine Sodakrystalle.

Die zur Lösung des Salzes nöthige Wassermenge wurde von Ph. Germ. II auf 3 Theile bemessen, obschon das reine Carbonat sich schon in 1,6 Theilen kalten Wassers löst. Es ist nicht erfindlich, dass zufolge der gewöhnlichen Verunreinigungen der Soda — Natriumchlorid und -sulfat — eine solche Erhöhung der Wassermenge erforderlich sei. Da nun in der am Schlusse der Pharm. befindlichen Tabelle für den practischen Gebrauch zwei Theile Wasser angegeben sind als zur Lösung des Natriumcarbonats hinreichend, dieselben auch für die oberflächlich schwach verwitterte Soda völlig genügen, so wurde diese Zahl im Texte aufgenommen.

Die Titrirung der Soda zur Prüfung auf den verlangten Mindestgehalt erschien nach dem Beispiele des Essigs und der Pottasche für angezeigt. Bei den rohen Säuren konnte sie wegbleiben, da deren Gehalt aus dem specifischen Gewichte zu erkennen ist.

Natrium carbonicum siccum.

Getrocknetes Natriumcarbonat.

Natriumcarbonat werde gröblich zerrieben, vor Staub geschützt bis zur vollständigen Verwitterung einer 25° nicht übersteigenden Wärme ausgesetzt, dann bei 40 bis 50° so lange getrocknet, bis es die Hälfte seines Gewichts verloren hat und hierauf durch ein Sieb geschlagen.

Weisses, feines, lockeres Pulver, *welches sich beim Drücken nicht zusammenballt.*

Wenn Natrium carbonicum zu Pulvermischungen verwandt wird, ist Natrium carbonicum siccum zu dispensiren.

Ph. Germ. II hat dieses Präparat entwässertes Natriumcarbonat genannt. Nun ist aber dasselbe kein vollständig wasserfreies Salz und könnte durch jene Bezeichnung leicht der Irrthum erweckt werden, als solle das Präparat wasserfreies Natriumcarbonat vorstellen. Richtiger war die Benennung der Ph. Germ. I: getrocknete Soda; daher die Wahl der obigen Bezeichnung: getrocknetes Natriumcarbonat. Der Ausdruck „getrocknet“ ist dem Worte „trocken“ vorzuziehen, da die krystallisirte Soda auch trocken ist.

Eine Bestimmung der Alkalität des Salzes erscheint bei dem schwachen Gebrauche desselben (die Aerzte verordnen in der Regel Natrium bicarbonicum), wo es doch nur die krystallisirte Soda in Pulvermischungen vertreten soll, als eine unnöthige Belastung; dem Zwecke geschieht offenbar Genüge mit der Bestimmung, dass das Präparat beim Drücken zwischen den Fingern sich nicht zu Klumpen zusammenballen darf. Eine solche Anforderung erreicht auch bei Natrium sulfuricum siccum den Zweck, wo wir den Grad der Entwässerung nicht durch Titrirung finden können. Für diese Mittel genügt die völlig trockne Beschaffenheit, da sie bei solcher ihren Zweck — Zusatz zu Pulvermischungen — vollaus erfüllen.

Ueber die Reinheitsprüfung gelten selbstverständlich dieselben Bestimmungen, wie bei Natrium carbonicum, da letzteres ja zur Darstellung dient.

Radix Ipecacuanhae.

Brechwurzel.

Die Wurzeläste der Psychotria Ipecacuanha (Cephaëlis Ipecacuanha). Sie sind wurmförmig gekrümmt, bis 15 ccm lang, in der Mitte höchstens 5 mm dick, nach beiden Enden etwas dünner,

meist unverzweigt. Die graue oder bräunlichgraue Rinde ist dicht und ziemlich regelmässig geringelt, innen weisslich, von körnigem Bruche; der dünne, leicht trennbare Holzcylinder hellgelblich. Die Rinde riecht dumpf und schmeckt widerlich bitter.

Schüttelt man sie mit dem 5fachen Gewichte warmen Wassers und filtrirt nach einer Stunde, so entsteht in der Flüssigkeit ein reichlicher, amorpher, weisser Niederschlag, wenn man eine kleine Menge einer Auflösung von 0,332 g Kaliumjodid und 0,454 g Quecksilberjodid in 100 ccm Wasser dazu tröpfelt. Schüttelt man 0,2 g Ipecacuanha mit 10 g Salzsäure, so nimmt das Filtrat auf Zusatz von Jodwasser blaue Farbe an und wird feurig roth, wenn man Chlorkalk darauf streut.

Vorsichtig aufzubewahren.

Radix Levistici.

Liebstöckelwurzel.

Die Wurzel von Levisticum officinale. Meist der Länge nach gespaltene, ungefähr 30 bis 40 cm lange und 4 cm dicke Stücke der hellbraungrauen, längsrunzeligen, oben quergeringelten Wurzel, welche oft noch von Blattresten gekrönt sind. Das mehr weissliche innere Rindengewebe zeigt hier und da braunes oder rothgelbes Harz. Dünne Querschnitte quellen im Wasser stark auf; der Durchmesser des Holzcylinders bleibt hinter der Breite der schwammigen Rinde zurück. In der letzteren erkennt man unregelmässige Kreise weiter Balsamräume. Die Wurzel besitzt ein eigenthümliches Aroma.

Radix Liquiritiae.

Spanisches Süssholz.

Die einfachen, mehrere dm langen, 5 bis 20 mm dicken Wurzelausläufer der Glycyrrhiza glabra, begleitet von wenig zahlreichen Wurzeln. Die rothbraune oder braungraue runzelige Oberfläche der Ausläufer zeigt hier und da kleine Knospen; ihr gelber, strahliger und poröser, aber sehr dichter Querschnitt bietet ein etwas dunkleres, oft kantiges Mark und einen scharf gezeichneten Cambiumring dar. Von eigenthümlich süssem Geschmacke.

Radix Liquiritiae mundata.

Russisches Süssholz.

Die einfachen, geschälten, gelben Wurzeln und Wurzelausläufer der russischen Form der Glycyrrhiza glabra (Glycyrrhiza glan-

dulifera). Von sehr langfaserigem Bruche, auf dem Querschnitte von grobstrahligem, sehr lockerem Gefüge, meist beträchtlich dicker als 1 cm, und gewöhnlich nicht über 3 dm lang. Von eigenthümlich süssem Geschmacke.

Es war daran erinnert worden, die lateinische und deutsche Bezeichnung übereinstimmend zu machen. Entweder müsse die deutsche Benennung geschältes Süssholz — oder im Lateinischen Radix Liquiritiae russica gewählt werden. Es geht nun nicht an, die Radix Liquiritiae einfach: Süssholz, die Radix Liquiritiae mundata geschältes Süssholz zu nennen, weil der Unterschied beider Drogen ja ein viel grösserer ist, als in der Schälung beruht, stammen sie doch von verschiedenen Pflanzen, aus andern Ländern, und unterscheiden sich in Geschmack, Lockerheit und Farbe. Daher würde es sich für eine Neubearbeitung der Ph. G. empfehlen, die lateinische Benennung umzuändern in Rad. Liquiritiae russica, oder vielleicht den Artikel „spanisches Süssholz“ ganz zu streichen, weil er in der Ph. G. gar keine Verwendung findet, und für das russische Süssholz die einfache Bezeichnung: Radix Liquiritiae zu wählen.

Syrupi.

Syrupe.

Dieselben werden, sofern nicht ein anderes Verfahren vorgeschrieben ist, in der Weise dargestellt, dass man den Zucker nach den angegebenen Verhältnissen in Wasser oder den betreffenden Flüssigkeiten in gelinder Wärme auflöst und den Syrup einmal aufkocht.

Das bei der Darstellung eines Syrups zu erzielende Gewicht ist vor dem Coliren oder Filtriren desselben durch Zusatz von Wasser herzustellen.

Jeder Syrup, mit Ausnahme des Mandelsyrups, muss klar sein.

Syrupus Althaeae.

Eibischsyrup.

Zehn Theile zerschnittener Eibischwurzel . . . 10

werden mit Wasser *wohl* abgewaschen und mit

Fünf Theilen Weingeist 5

und

Zweihundertfünfzig Theilen Wasser 250

3 Stunden unter wiederholtem Umrühren macerirt. Aus

Zweihundert Theilen der ohne Pressung erhaltenen Colatur 200

und

Dreihundert Theilen Zucker 300

werden *ohne Verzug*

Fünfhundert Theile Syrup 500

bereitet.

Er sei etwas gelblich.

Um einen recht klaren und haltbaren Eibischsyrup zu erhalten, ist zunächst auf ein gutes Abwaschen der Wurzel vor der Maceration zu achten. Wenn man sie dabei kräftig mit der Hand reibt, so erzielt man durch Coliren einen ganz blanken Auszug, der selbst nach längerem Stehen nichts absetzt. Der Vorschlag, die Colatur in einer verschlossenen Flasche resp. bedecktem Gefässe 12 Stunden stehen zu lassen und darauf zu filtriren, erhöht die Klarheit eines solchen Auszugs nicht. Nun hat aber jedes längere Stehenlassen des gewonnenen Auszugs, selbst unter Abschluss, die unangenehme Folge, dass alsdann eine Selbstentmischung sich anbahnt, die mit der Bildung von Ammoniak verbunden ist, später aber in Säuerung übergeht. Dieser Zersetzungsprocess wird, wenn er einmal in dem Auszuge begonnen hat, weder durch die darauffolgende Filtration, noch Erhitzung sistirt. Vielfache Erfahrung hat gelehrt, dass in dem sofortigen Verkochen des colirten Auszugs ein Hauptmoment zur Gewinnung eines haltbaren Eibischsyrups beruht. Bewahrt man ihn dann noch in kleineren, völlig gefüllten Flaschen im Keller auf, so ist seine Haltbarkeit eine nahezu unbegrenzte.

Der geringe Weingeistzusatz trägt zur Haltbarkeit des Syrups nichts bei; hierfür müsste er mindestens dreimal grösser sein. Da er aber einen etwas hellerfarbigen Auszug liefert, mag er beibehalten werden. Eine weitere Bedeutung hat er keineswegs. Giebt man dem Auszug eine winzige Menge Citronensäure zu, so erreicht man Farblosigkeit neben Klarheit in viel höherem Maasse.

Syrupus Amygdalarum.

Mandelsyrup.

Fünfzehn Theile süsser Mandeln *15*

Drei Theile bitterer Mandeln *3*

werden geschält, abgewaschen und mit

Sechsunddreissig Theilen Wasser *36*

zur Emulsion angestossen.

Siebenunddreissig Theile der Colatur *37*

geben mit

Sechszig Theilen Zucker *60*

durch einmaliges Aufkochen und nachherigen Zusatz von

Drei Theilen Orangenblüthenwasser *3*

Hundert Theile Syrup *100*

Er sei weisslich.

In dieser Vorschrift sind die Gewichtsverhältnisse der Ph. Germ. II auf 100 Theile Syrup umgerechnet, gleichzeitig mit einer kleinen Herabsetzung der Menge der Colatur, was der Haltbarkeit des Syrups nur dienlich sein kann.

Syrupus Aurantii Corticis.

Pomeranzenschalensyrup.

Fünf Theile zerschnittener Pomeranzenschalen . . 5

werden mit

Fünfundvierzig Theilen Weisswein 45

zwei Tage macerirt.

Vierzig Theile der *filtrirten* Colatur 40

und

Sechszig Theile Zucker 60

geben

Hundert Theile Syrup 100

Er sei gelblichbraun.

In vorstehender Vorschrift ist der Schlusspassus der Bereitung: „welcher — scil. Syrup — nach dem Erkalten zu filtriren ist“ weggeblieben. Die Commission hält dafür, dass das Filtriren der fertigen Syrupe nicht obligatorisch vorzuschreiben sei. Es werde im allgemeinen Abschnitte Syrupi das Verlangen gestellt, dass die Syrupe, mit Ausschluss des Mandelsyrups, klar seien. Der Apotheker habe also hierfür Sorge zu tragen; ob er nun die Klarheit durch Filtration des Menstruums und nachheriges Coliren des Syrups bewirke, oder ob er den fertigen Syrup filtrire — dies sei seine eigene Sache. Im vorliegenden Falle empfiehlt sie die Filtration des Auszugs, wodurch in der Regel (bei reinem Zucker) ein klarer Syrup gewonnen wird, der keiner Filtration bedarf.

Syrupus Aurantii Florum.

Orangenblüthensyrup.

Sechzig Theile Zucker 60

geben mit

Zwanzig Theilen Wasser 20

Achtzig Theile Syrup *80*

welchen nach dem Erkalten

Zwanzig Theile Orangenblüthenwasser 20

zugesetzt werden.

Er sei farblos.

Obige Vorschrift ist nur eine präcisere Fassung der Vorschrift der Ph. Germ. II. Auch hier ist die Schlussbemerkung: „welcher zu filtriren ist" aus den beim vorigen Artikel entwickelten Gründen weggelassen worden.

Tinctura Jodi.

Jodtinctur.

Eine Lösung von

Einem Theile zerriebenen Jods 1

in

Zehn Theilen Weingeist . . . . 10.

Dieselbe ist ohne Erwärmung in einer mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche zu bereiten.

Dunkelrothbraune, nach Jod riechende, in der Wärme ohne Rückstand sich verflüchtigende Flüssigkeit. Spec. Gewicht 0,895 bis 0,898.

1,27 g (1,4 ccm) Jodtinctur müssen nach Zusatz von 25 ccm Wasser, *0,3 g* Kaliumjodid und etwas Stärkelösung *8,8* bis *9,1* ccm Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des Jods verbrauchen.

Vorsichtig aufzubewahren.

Maximale Einzelgabe 0,2.

Maximale Tagesgabe 1,0.

Die Veränderung der Zahlen bei der Prüfung der Jodtinctur ist eine einfache Umrechnung der von Ph. Germ. II angegebenen. Sie erlaubt aber, aus der Zahl der verbrauchten ccm Natriumthiosulfats direct den Procentgehalt der Tinctur an Jod zu ersehen.

Tinctura Ipecacuanhae.

Brechwurzeltinctur.

Zu bereiten aus

Einem Theile Brechwurzel 1

mit

Zehn Theilen verdünnten Weigeistes . . . . . 10.

Eine Tinctur von röthlich braungelber Farbe und bitterlichem Geschmacke.

Vorsichtig aufzubewahren.

Spec. Gewicht 0,899 bis 0,904.

Tinctura Lobeliae.

Lobelientinctur.

Zu bereiten aus

Einem Theile Lobelienkraut 1

mit

Zehn Theilen verdünnten Weingeistes . . . . 10.

Eine Tinctur von braungrüner Farbe, wenig hervortretendem Geruche und widerlich kratzendem Geschmacke.

Maximale Einzelgabe 1,0.
Maximale Tagesgabe 5,0.

Spec. Gewicht 0,891 bis 0,896.

Tinctura Moschi.

Moschustinctur.

Zu bereiten aus

Einem Theile Moschus 1
Fünfundzwanzig Theilen verdünnten Weingeistes . 25
Fünfundzwanzig Theilen Wasser . . . . 25.

Der Moschus wird mit dem Wasser angerieben, alsdann der Weingeist hinzugefügt.

Eine Tinctur von röthlichbrauner Farbe und kräftigem, durchdringendem Moschusgeruche, mit Wasser ohne Trübung mischbar.

Spec. Gewicht 0,957 bis 0,962.

Tinctura Myrrhae.

Myrrhentinctur.

Zu bereiten aus

Einem Theile feingepulverter Myrrhe 1

mit

Fünf Theilen Weingeist . . . . 5.

Eine Tinctur von röthlichgelber Farbe, vom Geruche der Myrrhe und von bitterem, brennend gewürzhaftem Geschmacke; sie wird durch Wasser milchig getrübt.

Spec. Gewicht 0,840 bis 0,850.

Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins II.

Von Dr. G. Kerner und Dr. A. Weller.

Ueber die Ammoniakprobe.

In dem ersten Theile unserer Abhandlung [1] haben wir die Unanwendbarkeit der optischen Methode zur officinellen Prüfung des Chininsulfats erwiesen. Es tritt nun die Frage an uns heran, auf welche Weise eine Beimengung von fremden Chinaalkaloïden im Chininsulfat des Handels am leichtesten und sichersten aufzufinden sei, und ob die gegenwärtig in der deutschen und mehreren fremden Pharmakopöen vorgeschriebene, von dem Einen von uns (1863) ausgearbeitete Ammoniakprobe zu diesem Zwecke noch ausreiche oder nicht. Wir werden daher nachstehend zunächst unsere neueren, vergleichenden Versuche in Betreff dieser Probe mittheilen und dann die anderen in letzterer Zeit für denselben Zweck zur Geltendmachung empfohlenen Methoden einer eingehenderen Betrachtung unterwerfen.

Wie in der Vorbemerkung zum ersten Theile bereits kurz angegeben ist, war die Probe ursprünglich dazu bestimmt, fremde Chinaalkaloïde, welche namentlich bei hohen Chininpreisen dem Chinin in betrügerischer Absicht häufig beigemengt wurden, sicher nachzuweisen — und in der That hat sie in dieser Beziehung niemals versagt. Auch heute noch kann man mittelst der Ammoniakprobe ganz minimale Beimengungen von anderen Alkaloïden mit absoluter Sicherheit erkennen, ja selbst quantitativ bestimmen. Die zur Zeit der Entstehung der Probe auf Chinin verarbeiteten Rindensorten, fast ausschliesslich südamerikanische, enthielten bekanntlich neben Chinin vorherrschend nur Cinchonin und Chinidin, während das Cinchonidin in vielen derselben nur eine untergeordnete Rolle spielte oder ganz fehlte. Die im Beginne dieses Jahrzehnts den Markt überschwemmenden südamerikanischen Cuprearinden enthielten dieses Alkaloïd ebenfalls nicht. In natürlicher Folge fand sich das Cinchonidin auch in dem Handelschinin meist nur spärlich vor. Neuerdings haben sich die Verhältnisse wesentlich verschoben. In den jetzt beinahe ausschliesslich verarbeiteten asiatischen Rinden, welche von cultivirten, oft verhältnissmässig jungen Bäumen (Cinchona succirubra, C. officinalis, C. Calisaya u. a.) stammen, ist das Cinchonidin häufig in sehr bedeutendem,

1) Archiv der Pharm. 1887, Bd. 25, Heft 3.

ja oft die Menge des Chinins beträchtlich übersteigendem Procentsatz enthalten und geht daraus im Verlaufe der Fabrikation zum Theil in das Chininsulfat über, von dem es selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren nur schwierig und unvollkommen getrennt werden kann. —

Bei der Prüfung solchen Chininsulfats nach der Ammoniakprobe ergab sich uns schon vor Jahren, dass verschiedene Resultate erhalten wurden, je nachdem man die Probe mit kaltem oder heissem Wasser anstellte. In ersterem Falle genügten die deutschen Fabrikate mit geringen Ausnahmen der Probe vollkommen — was sich von einzelnen ausländischen Marken durchaus nicht sagen liess — in letzterem Falle dagegen gebrauchten auch die besten deutschen Marken fast stets mehr als 7 ccm Ammoniak von 0,96 spec. Gew. Die Ursache dieses eigenthümlichen Verhaltens liegt in der ebenfalls schon erwähnten Bildung von Doppelsalzen des Chinins und Cinchonidins, welche bei der Krystallisation entstehen und welche die Eigenschaft haben, durch kaltes Wasser nicht oder nur theilweise in ihre Bestandtheile zerlegt zu werden oder in Lösung zu gehen. Da der Nachweis des Cinchonidins mittelst der officinellen Probe auf der grösseren Löslichkeit des Cinchonidinsulfats gegenüber dem Chininsulfat basirt, so liegt es auf der Hand, dass in obigem Falle das Cinchonidin sich dem Nachweis ganz oder theilweise zu entziehen im Stande ist, und dass ein thatsächlich mehrere Procente Cinchonidin enthaltendes Chininsulfat bei Anwendung der officinellen — und einer ganzen Anzahl anderer Prüfungsmethoden — scheinbar für rein gehalten werden kann. Dagegen wird das Doppelsalz durch heisses Wasser zerlegt, beim Erkalten krystallisiren die beiden Bestandtheile unter den veränderten Bedingungen nur theilweise wieder zusammen, so dass in dem Filtrate ein grosser Theil des Cinchonidins mit Leichtigkeit nachgewiesen werden kann.

Dieser Umstand war uns — und auch wohl den meisten anderen Chininfabrikanten — seit geraumer Zeit bekannt; die vor einiger Zeit erfolgten Angaben de Vrijs sind daher in den betheiligten Kreisen in Bezug auf die Thatsache selbst niemals auf wirklichen Unglauben gestossen, sie haben sich dagegen in Bezug auf die angebliche Höhe des Cinchonidingehalts als nicht zutreffend erwiesen.

Nachdem sich einmal ergeben hatte, dass die Ammoniakprobe in ihrer seitherigen Form unter Umständen ihren Dienst versagen kann, lag es nahe zu versuchen, ob sich dieselbe nicht in geeigneter

Weise modificiren liesse, um auch das im Chininsulfat enthaltene „latente“ Cinchonidin nachzuweisen. Das Verhalten des Doppelsalzes gegen heisses Wasser zeigte den Weg hierzu und hatten wir mehrere solcher Modificationen für interne Zwecke nach und nach in Gebrauch genommen. Wir werden nun zeigen, dass sich die Ammoniakprobe leicht und einfach durch eine kleine Abänderung ihrer Ausführungsweise den neuen Verhältnissen anpassen lässt und so auch ferner als qualitative officinelle Probe vollkommen genügt. Princip und Endreaction bleiben bei dieser Abänderung genau dieselben wie bei der ursprünglichen Probe.

Von verschiedenen Seiten sind Modificationen der Ammoniakprobe mit mehr oder minderem Glück vorgeschlagen worden, wir erwähnen hier zunächst nur die ausführliche Arbeit von Jungfleisch,[1] welcher eine der von uns vorzuschlagenden ähnliche Probe empfahl. Die Bemerkungen des Genannten in Betreff der Probe, wie die kürzlich erschienenen interessanten Auseinandersetzungen Hesse's[2] können wir im Grossen und Ganzen nur bestätigen; wir werden nichtsdestoweniger unsere Beobachtungen ausführlich mittheilen, da dieselben zum grossen Theile schon längere Zeit fertig vorliegen. Können dabei auch Wiederholungen von jetzt Bekanntem nicht vermieden werden, so dürften doch gerade Bestätigungen von anderweitigen Angaben bei der gegenwärtigen allgemeinen Discussion und weit über die praktische Nothwendigkeit hinausgehenden Aufbauschung des Gegenstands von Interesse erscheinen.

Dies vorausgeschickt, wollen wir zunächst in nachstehender Tabelle einige Versuche mittheilen, welche das Vorhandensein von „latentem“ Cinchonidin im Handelschininsulfat bestätigen. Sie wurden derart ausgeführt, dass die betreffenden Handelschininsorten einmal nach der officinellen Probe und dann so untersucht wurden, dass man statt kalten Wassers solches von 60° C. zum Anrühren nahm. Die gefundenen Zahlen sind, wie auch weiter unten, stets Mittel aus mehreren Einzeltitrirungen.

Nr.	Officinelle Probe	Probe mit Wasser von 60° C.
1	5,45 ccm NH^3	10,00 ccm NH^3
2	5,50 -	10,00 -

1) Journ. de Pharm. et de Chim. [5] XV, p. 5.

2) Pharm. Zeitung 1887. Nr. 37.

Nr.	Officinelle Probe	Probe mit Wasser von 60° C.[1]
3	7,55 ccm NH^3	10,75 ccm NH^3
4	6,20 -	9,50 -
5	5,80 -	6,40 -
6	6,45 -	8,35 -
7	6,40 -	11,75 -
8	6,65 -	12,70 -
9	6,35 -	10,80 -
10	6,30 -	11,50 -
11	7,00 -	15,00 -
12	7,05 -	13,50 -
13	5,35 -	10,25 -
14	6,80 -	13,00 -
15	6,90 -	11,20 -

Man ersieht hieraus, dass von den Sulfaten, welche, mit Ausnahme von Nr. 3, alle der officinellen Probe entsprachen, nur ein einziges bei Anwendung der höheren Temperatur sich probehaltig zeigte. Eine Proportionalität im Verbrauche von Ammoniak in den beiden Reihen ist nicht zu erkennen: Sorten, die in der ersten Spalte als die besten erscheinen, sind es nicht in der zweiten und umgekehrt. Es ist das leicht erklärlich, da beim Uebergiessen und Schütteln mit Wasser von 60° C. die „Aufschliessung“ je nach der Form und Art der Zertheilung der Krystalle in nicht immer gleichem Grade bewirkt werden, sondern einmal mehr, das anderemal weniger Cinchonidin in Lösung gehen wird. Aus diesem Grunde ist auch eine Abschätzung des Cinchonidins nach obigen Zahlen unthunlich und fügen wir gleich hinzu, dass eine quantitative Bestimmung durch Titrirung überhaupt nur für beigemengte und nicht für einkrystallisirte fremde Chinaalkaloïde, speciell Cinchonidin, ausführbar ist. Zum gleichen Schlusse kam Jungfleisch in seiner oben erwähnten Abhandlung.

Noch schlagender lässt sich das Vorkommen von „latentem“ Cinchonidin durch synthetische Versuche beweisen, indem man einerseits Gemische von Normalchininsulfat mit bestimmten Mengen Cinchonidinsulfat der officinellen Probe unterwirft, anderseits aber diese Probe erst anstellt, nachdem man die Gemische zum Sieden erhitzt und wieder abgekühlt hat.

---

1) Selbstverständlich vor dem Filtriren auf 15° C. abgekühlt.

Nr.				Verbrauchtes Ammoniak
1.	Normalchinin			3,50 ccm
2.	-	mit 5 % Cinch. sulf.	gemischt	13,00 -
3.	-	- 5 - - -	gekocht	6,15 -
4.	-	- 10 - - -	gemischt	selbst in grossem Ueberschuss nicht löslich
5.	-	- 10 - - -	gekocht	12,70 ccm.

Die Zahlen beweisen erstens wieder, dass beigemengtes Cinchonidin einen sehr bedeutenden Einfluss auf den Titre ausübt und aufs Schärfste nachgewiesen wird, dass dagegen selbst bei kurzem Kochen das Doppelsalz sich in solcher Menge bildet, dass z. B. das Filtrat bei Nr. 3 völlig probehaltig erscheint, d. h. dass der grösste Theil der 5 Proc. Cinchonidin im Chininsulfat gebunden worden ist. Unter günstigeren Umständen, längerem Erhitzen oder völligem Lösen können natürlich noch grössere Mengen Cinchonidin latent werden, welches dann aus dem damit verunreinigten Chininsulfat erst wieder durch die Behandlung mit heissem Wasser freigemacht wird.

Zum Beweise, dass das früher fabricirte Chininsulfat sich häufig anders verhalten haben musste, als das jetzige, möge ein Versuch eingeschaltet werden, der mit aus Cuprearinde vor mehreren Jahren hergestelltem Chininsulfat, das sich noch in unserem Besitz befand, ausgeführt wurde. Das betreffende Chinin zeigte bei der officinellen Probe einen Titre von 4,00 ccm, bei der mit Wasser von 60° C. angestellten einen solchen von 3,95 ccm; in diesem Chinin kann also kein Cinchonidin in latenter Form enthalten sein.

Wenn nun aus obigen Versuchen auch hervorgeht, dass die Ammoniakprobe in ihrer jetzigen Ausführungsform den Nachweis von Cinchonidin im Handelschinin dahin einschränkt, dass sich zwar die Gegenwart desselben im Vergleich zu chemisch reinem Chinin durch Titre-Unterschiede nach wie vor ergiebt, aber die Maassstabsgrenze von 7 ccm Ammoniak für kalt gesättigte Chininlösungen als zu hoch gegriffen betrachtet werden kann,[1] so bezeichnen doch auch diese Versuche ebenso klar den Weg, wie die Probe einfach durch eine Modification der Ausführungs-Vorschrift den veränderten Verhältnissen angepasst werden kann. Man hat lediglich die geeignete Wassertemperatur für die Herstellung der Probelösung vorzuschreiben, welche die Spaltung der Doppelsalze zuverlässig einleitet, — und ebenso

---

1) vgl. Archiv der Pharm. Bd. 25. p. 114.

die Ammoniakmenge nach denjenigen Anforderungen zu normiren, die man an ein officinelles Chininsulfat zu stellen für nöthig hält. Im ersten Theile wurde bereits darauf hingewiesen, dass man den Maassstab, der im Normalchinin gegeben sei, nur anzulegen brauche, um danach jedes andere unreine Chinin in Bezug auf Qualität beurtheilen zu können. Auch Jungfleisch constatirt, dass die Empfindlichkeit der Probe um so grösser sei, als die Lösung bei einer höheren Temperatur hergestellt werde, und dass die Auswahl einer bestimmten Temperatur nach dem höheren oder geringeren Anspruch, den man an die Reinheit eines Chinins stelle, bemessen werden solle.

Wir wollen hier auch auf das hinweisen, was der Eine von uns schon früher betreffs des Normalchinins gesagt hat,[1] dass nämlich ein Sulfat dann als chemisch rein zu betrachten sei, wenn es in jedem Verhältniss von überschüssiger Substanz zu kaltem Wasser Lösungen giebt, die übereinstimmende Mengen Ammoniak zur Endreaction gebrauchen und — fügen wir hinzu — wenn auch bei wiederholtem Umkrystallisiren die Krystallisationsmutterlaugen wieder dieselbe Menge Ammoniak zur Aufklärung erfordern. Liegt also wirklich chemisch reines Chininsulfat vor, so lässt es sich an diesem Verhalten aufs Einfachste und Sicherste erkennen. Die officinelle Probe und die mit Wasser von beliebig hoher Temperatur angestellte müssen (bei Einhaltung einiger gleich zu erwähnenden Cautelen) ein und dasselbe Resultat liefern.

Aus unseren überaus zahlreichen, nochmals angestellten Versuchen hat sich ergeben, dass ein wirklich chemisch reines Chininsulfat bei 15° C. eine Mutterlauge giebt, von der 5 ccm nur 3,4 — 3,5 ccm Ammoniak von 0,96 spec. Gew. zum Ausfällen und Wiederauflösen des Chinins verbrauchen. Wollte man also im Handel stets ein absolut chemich reines Chinin verlangen, so wäre mit diesen Verhältnissen der Probe die Frage endgültig gelöst.

Es liegt sehr nahe, die officinelle Ammoniakprobe in obigem Sinne in ihrer Ausführung zu modificiren, und sind in der That derartige Vorschläge auch von mehreren Seiten gemacht worden; aber es war uns nicht unbekannt, dass bei Anwendung höherer

1) Archiv d. Pharm. 1880. Bd. XIII. 3. Heft.

Temperaturen eigenthümliche Unregelmässigkeiten auftreten können und haben wir daher alle einschlagenden Verhältnisse einer genauen Prüfung unterzogen.

Zunächst suchten wir den Einfluss der Temperatur und die am zweckmässigsten anzuwendende Höhe derselben festzustellen. In der folgenden Tabelle sind einige Versuche angegeben, welche den ersteren illustriren sollen. Es wurden zu dem Zwecke je 2 g verschiedener Sorten Chininsulfat mit 20 g Wasser angerührt und 10 Minuten lang in einem Wasserbade von den angegebenen Temperaturen erwärmt; nachdem die Mischungen unter öfterem Umschütteln sich etwa eine Stunde abgekühlt hatten, wurden sie eine halbe Stunde in ein Kaltwasserbad von 15° C. gebracht, filtrirt und titrirt.

Nr.	18° C.	50° C.	60° C.	80° C.	100° C.
1	5,7 ccm	6,6 ccm	7,3 ccm	10,2 ccm	11,5 ccm
2	6,1 -	8,0 -	8,9 -	10,3 -	13,0 -
3	5,7 -	7,0 -	8,3 -	9,3 -	9,9 -
4	6,0 -	8,3 -	9,5 -	— -	9,7 -

Wie man sieht wächst im Allgemeinen mit steigender Temperatur der Titre; es stimmt dies mit den Angaben Jungfleisch's überein, welcher den Beweis noch auf eine andere Art führte, indem er nämlich den trockenen Rückstand wog, den gleiche Quanten der bei 15° C. filtrirten und eingedampften Mutterlauge zurückliessen. Die Menge war um so grösser, je höher die Temperatur des zum Anrühren verwendeten Wassers gewesen war. Aus der Tabelle ergiebt sich aber auch, dass der Titre der einzelnen Salze, z. B. Nr. 1 und 3, keineswegs in gleicher Weise zunahm, obwohl beide einen gleichen Anfangstitre besassen, und weiter angestellte Versuche gaben häufig sogar ganz andere Resultate, indem der Titre manchmal bei 60° oder 80° ein Maximum erreichte und bei 100° C. wieder abnahm.

Diese zahlreichen Unregelmässigkeiten mussten in unbekannten, störenden Einflüssen ihren Grund haben. Es war denkbar, dass bei der Art der Ausführung der Versuche, dem Anrühren des Sulfats mit heissem Wasser, wie schon oben erwähnt, je nach der Grösse resp. Oberfläche der Krystalle in einem Falle mehr, im anderen Falle weniger Cinchonidin in Lösung ginge. Es ist dem in der That so; der Uebelstand lässt sich aber leicht vermeiden, wenn man das Sulfat entweder sehr fein zerreibt oder es noch besser an einem warmen Orte (40°—50° C.) verwittern lässt. Der Eine von

uns hatte in einer seiner früheren Abhandlungen die Nothwendigkeit der feinen Zertheilung schon hervorgehoben, indem er sagte: „Man reibt und schlämmt 5 g des fraglichen Sulfats in einem kleinen Mörser mit Wasser zu einem homogenen Brei an u. s. w.“ Wir ziehen jetzt das auch von Hesse kürzlich empfohlene Verwittern vor, weil dadurch einmal in Folge der grösseren Berührungsfläche selbst schon beim Uebergiessen mit kaltem Wasser etwas, wenn auch nicht viel mehr Cinchonidin in Lösung geht, als bei dem unverwitterten und unzerkleinerten Salze, vorzüglich aber deshalb, weil der Apotheker, für den die Probe bestimmt ist, in seinen Standgefässen fast stets mit mehr oder weniger verwittertem Sulfat zu thun hat, und da man nur auf obige Weise die Probe unabhängig von dem wechselnden Wassergehalte des Handelschininsulfats machen kann. Der Vorwurf, den man der Probe öfters machte, dass ein ursprünglich probehaltiges Chinin nach längerem Liegen diese Eigenschaft verlor, wird dadurch gegenstandslos. Wir empfehlen das Verwittern bei einer gelinden Temperatur gegenüber dem mehrfach vorgeschlagenen Austrocknen bei 100° C.,[1] weil man nur im ersten Falle das luftbeständige Hydrat mit 2 Moleculen Krystallwasser (4,6 Proc.) erhält.[2] Beim Trocknen bei 100° C. geht dieses Wasser ganz oder theilweise auch noch weg, wird aber von dem entwässerten Salz an der Luft nach und nach wieder aufgenommen, was ebenfalls zu Fehlern Veranlassung geben kann.

Ein anderer der Probe mehrfach gemachter Einwand (Yvon, Schäfer) ist der, dass bei Anwendung von höheren Temperaturen das nach der Abkühlung auf 15° C. gewonnene Filtrat in wechselnder Weise Uebersättigung zeige. Kann zwar von einer Uebersättigung in gewöhnlichem Sinne in einer, einen grossen Ueberschuss von Krystallen enthaltenden Flüssigkeit nicht die Rede sein, was auch Jungfleisch hervorhebt, so schienen die oben erwähnten Unregelmässigkeiten die Thatsache selbst doch zu bestätigen. Es lag nun ziemlich nahe, eine andere Erklärung hierfür anzunehmen, nämlich die, dass durch das heisse Wasser eine Spaltung des Chinins in basische Salze eintrete, welche sich beim Abkühlen nur

---

1) Vgl. Schlickum in Real-Encycl. d. gesammt. Pharm., Bd. III, p. 61.

2) Dass ein solches Präparat das Gleichmässigste sei, wurde schon vor mehreren Jahren von dem Einen von uns (Archiv d. Pharm. Bd. XIII. p. 201—205) ausführlich besprochen. Auch Professor van der Burg hat dieses constante Salz empfohlen.

langsam wieder ausgleiche. Dass in der That bei der Behandlung mit heissem Wasser eine Basicität im Chininsulfat hervorgerufen wird, ist ein bekanntes Factum,[1] der Eine von uns hat in seinen früheren Abhandlungen schon auf den Einfluss derselben auf die Ammoniakprobe aufmerksam gemacht. Bei der näheren Orientirung ergaben die Versuche, dass sämmtliche vier wichtigeren Chinaalkaloïde beim Behandeln mit Wasser basisch werden. Am stärksten tritt die Eigenschaft beim salzsauren und schwefelsauren Cinchonin hervor: man kann diese Salze zwar in kaltem Wasser klar lösen, dagegen scheidet sich selbst bei kurzem Erhitzen mit Wasser aus beiden Salzen ein ganz beträchtlicher Niederschlag von freier Base ab. Bei den anderen Alkaloïden ist die Erscheinung nicht so auffallend, da in Folge der grösseren Löslichkeit der freien Basen in Wasser keine Abscheidung erfolgt. Indessen lassen sich durch Ausschütteln der erkalteten Lösung mit Aether die frei gemachten Alkaloïde leicht isoliren. Näher beschäftigten wir uns nur mit dem Chinin- und Cinchonidinsulfat. Letzteres ist entschieden leichter und stärker zersetzbar als das Chininsulfat, doch wurden auch aus diesem deutliche Mengen freies Alkaloïd gewonnen. Dagegen schien es ziemlich gleichgültig zu sein, ob man kaltes oder heisses Wasser anwandte, in letzterem Falle ist die Spaltung nur wenig stärker. Ebenso ist es einerlei, ob man die Mutterlauge des Sulfats filtrirt und für sich allein ausschüttelt, oder ob man sie sammt den Krystallen mit Aether behandelt, ein Beweis, dass das freigewordene Alkaloïd sämmtlich in der Mutterlauge gelöst und nicht in fester Form abgeschieden ist. Dass das freie Chinin nicht etwa schon bei der Fabrikation abgespalten wird und dem Chininsulfat nur anhängt, lässt sich in der Art nachweisen, dass durch Behandeln des trockenen Sulfats mit Aether nur unwägbare Spuren in diesen übergehen. Von grossem Einflusse ist die Menge des verwendeten Wassers; lässt man auf 5 g Chininsulfat 100 g kaltes Wasser $^1/_2$ Tag einwirken, so werden dadurch etwa nur 0,15 Proc. freies Alkaloïd abgeschieden, während bei der Behandlung mit 500 g Wasser 0,5 — 0,7 Proc. erhalten werden. Die Zersetzung scheint demnach der angewandten Wassermenge annähernd proportional zu wachsen.

---

1) Es lässt sich dies leicht und schön durch Anwendung einer mit Kohlensäure genau neutral und wasserhell eingestellten Cyanin-Lösung nachweisen.

Wir haben den interessanten, aber für uns nebensächlichen Gegenstand nicht weiter verfolgt; jedenfalls ging uns aus diesen Beobachtungen hervor, dass die Basicität zur Erklärung der Unregelmässigkeiten beim Titriren ihrer Geringfügigkeit halber allein nicht ausreicht; und ist demnach auch die eigentliche Ursache derselben noch nicht völlig aufgeklärt, so sind sie doch unschwer zu vermeiden, wenn man nur das Gemisch von Chininsulfat und Wasser lange genug abkühlen lässt.

Um die Wirkung der Abkühlung recht augenfällig zu machen, wurde Normalchinin, welches den Titre 3,40 — 3,50 besass, im Verhältniss 1 : 30 in kochendem Wasser möglichst gelöst, dann abgekühlt und titrirt, und zwar geschah die Abkühlung einmal an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, wobei die Mischung zuletzt $^1/_2$ Stunde in ein Wasserbad von 15° C. gebracht wurde, das anderemal indem man die Mischung sofort nach dem Erhitzen in das Kaltwasserbad einsetzte. Die Resulate sind unter a und b verzeichnet.

Dauer der Abkühlung	a	b
$^1/_2$ Stunde	—	5,35
1 -	6,20	4,85
2 -	5,60	4,30
$3^1/_2$ -	—	3,95
4 -	4,90	—
$4^1/_2$ -	—	3,85
$5^1/_2$ -	—	3,70
6 -	4,60	—
7 -	4,30	—

Das völlige Zurückgehen bis zur Constanz erfolgt also sehr langsam, jedoch weit schneller, wenn man die Mischung zur Abkühlung sofort in das kalte Wasser bringt. In diesem Falle war der Titre nach $5^1/_2$ Stunden dem Minimaltitre sehr nahe gekommen, während bei Luftkühlung er auch nach 7 Stunden noch wesentlich davon entfernt blieb.

Noch rascher tritt die Constanz ein, wenn man weniger Wasser anwendet und wenn man die Anfangstemperatur niedriger nimmt. Bei nachstehenden Versuchen wurde das Verhältniss der officinellen Probe 2 g Normalchinin (verwittert) auf 20 g Wasser eingehalten und die Mischungen im Wasserbade von verschieden hoher Tempetur $^1/_2$ Stunde lang erwärmt. Die Temperatur bei den unter a und b verzeichneten Versuchen war 100° C., bei c 60° C., bei den

Proben unter d wurde gar nicht erhitzt, sondern das Sulfat nur mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur (18° C.) etwa 5 Stunden unter Umrühren stehen gelassen. Die Abkühlung geschah bei b, c und d sofort im Kaltwasserbade von 15° C., a dagegen liess man an der Luft abkühlen und erst zum Schluss wurden die betreffenden Proben ½ Stunde in kaltes Wasser von 15° C. gebracht.

Zeitdauer, nach welcher Filtration u. Titrirung vorgenommen wurde	a	b	c	d
½ Stunde	—	6,50	5,40	—
1 -	8,30	—	4,40	3,50
1½ -	—	—	3,90	3,55
2 -	—	5,20	3,40	—
3 -	—	4,40	3,45	—
3½ -	—	—	3,55	3,50
4 -	—	—	3,50	—
6½ -	5,00	—	3,55	—
7½ -	4,30	—	—	—
18 -	3,45	3,50	—	3,50

Bei einer Temperatur von 60° C. genügt also ein zweistündiges Einstellen in Wasser von 15° C. vollkommen, um den richtigen Titre zu erhalten, während bei Verwendung von siedendem Wasser erst nach einer Reihe von Stunden Constanz erzielt wird. Nimmt man Wasser von gewöhnlicher Temperatur zum Anrühren des Sulfats (seitherige officinelle Probe), so scheint die eigenthümliche Uebersättigungserscheinung überhaupt nicht einzutreten, das Filtrat giebt in diesem Falle schon nach Verlauf einer Stunde, und wohl noch früher, den richtigen Titre. Die mitgetheilten Zahlen sollen nur ein allgemeines Bild von der Art und Weise des Rückgangs des Titre geben und kann es vorkommen, dass innerhalb der angegebenen Grenzen bei Wiederholung der Versuche für dieselben Zeitabschnitte ein anderer Titre gefunden wird, da man die genaue Regulirung einer immer gleichmässigen Abkühlung nicht in der Hand hat. Jedenfalls steht aber fest und hat sich aus zahlreichen anderen Versuchen ergeben, dass die untere Grenze des Titre nach Verlauf der oben angegebenen Zeiten jedesmal erreicht wird.

Auf Grund der besprochenen Versuche ergiebt sich der Weg von selbst, auf welchem, unter Abänderung der Handhabungs-Modalitäten, bei der seitherigen Probe, mit Hinsicht auf das veränderte Bedürfniss eine Reihe von Fehlerquellen vermieden wird, und for-

muliren wir demnach die Vorschrift für die geeignetste Ausführungsweise der Ammoniakprobe wie folgt:

„Man lasse das zu untersuchende Chininsulfat an einem warmen Orte (40° — 50° C.) völlig verwittern, bringe 2 g davon zusammen mit 20 g destillirtem Wasser in ein passendes Probirglas, stelle das Ganze in ein auf 60° — 65° C. erwärmtes Wasserbad und belasse es bei dieser Temperatur unter öfterem kräftigem Umschütteln während ½ Stunde. Dann setze man das Glas in ein Wasserbad von 15° C. und lasse es ebenfalls unter häufigem Schütteln 2 Stunden darin erkalten. Man beachte, dass vor dem darauffolgenden Filtriren das Wasserbad die Temperatur von 15° C. möglichst genau zeige. Von dem Filtrat bringe man 5 ccm in ein Probeglas und füge soviel Salmiakgeist von 0,96 spec. Gew. hinzu, bis das abgeschiedene Chinin gerade wieder klar gelöst ist. Das hierzu erforderliche Ammoniak darf nicht mehr als X [1] ccm betragen."

Zur weiteren Erläuterung bemerken wir, dass wir uns zur Empfehlung der Temperatur von 60° — 65° C. deshalb entschlossen, weil, wie bei den Beleganalysen gezeigt werden wird, die Differenz des Titre in Bezug auf den verschiedenen Gehalt an Cinchonidin bei dieser Temperatur hinreichend gross ist, während bei Anwendung von kaltem Wasser diese Differenz selbst für ein ganzes Procent nur einige Zehntel ccm beträgt. Bei Verwendung von siedendem Wasser könnten zwar die Differenzen unter Umständen noch grösser sein, dagegen tritt in diesem Falle die Constanz des Titre viel langsamer ein und ferner geht, der höheren Temperatur entsprechend, ein grösserer Theil des Chinins in Lösung, wodurch das Einkrystallisiren des aufgelösten Cinchonidins wesentlich begünstigt wird. Da dieses Latentwerden nicht stets in gleicher Weise stattfindet, so erhält man bei Untersuchung ein und desselben Musters mit Wasser von 100° C. häufig wechselnde Resultate. Wir machen bezüglich dieser Verhältnisse auf die Auseinandersetzungen Hesse's [2] aufmerksam, mit welchen wir in jeder Beziehung einverstanden sind.

---

1) siehe p. 729.

2) Pharm. Zeitung 1887. Nr. 37, p. 259, Spalte 3.

Die Ausführung der Probe in der vorgeschlagenen Modification ist sehr einfach. Das Verwittern geht an einem warmen Orte sehr rasch vor sich, ebenso ist es sehr leicht, das Wasserbad auf 60⁰—65⁰ C. zu erhalten. Während die Probe sich im Kaltwasserbade befindet, braucht man die Temperatur keineswegs ängstlich auf 15⁰ C. einzustellen, sie soll lediglich möglichst annähernd 15⁰ C. erreichen und ist es zu empfehlen dieselbe eher etwas über als unter 15⁰ C. zu halten. Dagegen muss darauf gesehen werden, dass $^1/_4$ — $^1/_2$ Stunde vor der Filtration das Wasserbad wirklich genau die Temperatur von 15⁰ C. zeigt. Es ist dies selbst im Sommer nicht schwierig zu erreichen, wenn man kaltes Brunnenwasser durch das Gefäss fliessen lässt; durch vermehrten oder verminderten Zufluss hat man es in der Hand, die Temperatur sinken oder steigen zu lassen. Durch ein Differiren der Temperatur nur um 1⁰—2⁰ C. kann der Ammoniaktitre um $^1/_4$ — $^3/_4$ ccm höher oder niedriger resultiren, daher man oben Gesagtes sorgfältig zu beachten hat. Nachdem das Gemenge die richtige Temperatur angenommen hat, filtrire man durch ein kleines trockenes Filter,[1] wobei die freiwillig ablaufende Flüssigkeit

---

1) Ganz neuerdings hat Schäfer darauf aufmerksam gemacht (Pharm. Zeit. 1887, Nr. 46), dass die Wahl des Filtrirmaterials Einfluss auf den Titre der Ammoniakprobe, wie auf den Ausfall der Resultate anderer Prüfungsmethoden ausübt, speciell dass Filtrirpapier aus Chininsulfatlösungen merkliche Mengen des gelösten Salzes absorbirt, wodurch der Titre niedriger erscheint, als er in Wirklichkeit ist und sich beim Filtriren durch indifferente Glaswolle ergiebt. Diese Thatsache ist richtig, es wird durch Filtrirpapier eine nicht unwesentliche Absorption bewirkt; indessen bleiben unsere oben mitgetheilten Resultate insofern davon unberührt, als ja doch die Proben immer in gleicher Weise angestellt und die Filter stets gleich gross (Durchmesser = 7 cm) gewählt wurden. Es kann sich unter diesen Umständen bei Anwendung von Glaswolle wohl der absolute Titre, nicht aber das relative Verhältniss der einzelnen Titrirungen zu einander ändern. Für Normalchinin fanden wir beim Filtriren durch Glaswolle einen Titre von 4,0 bis 4,1 ccm. Für praktische Zwecke kommt die Sache nicht in Betracht, solange nicht erwiesen ist, dass das im Chininsulfat enthaltene Cinchonidin je nach seiner Menge in wechselnden Verhältnissen vom Papier aufgenommen wird; es scheint uns dies sehr unwahrscheinlich, da wir bei den vielen Hunderten mit verschiedenen Sorten Handelschinin vorgenommenen Titrirungen stets übereinstimmende Resultate erhielten, obgleich wir Filtrirpapier von verschiedener Herkunft benutzten. Man hat sich also nur stets Filter von gleicher, oben angegebener Grösse und von annähernd gleicher Qualität, nämlich aus reinem gut ausgewaschenen Papier, wie solches für analytische Zwecke von jeher gebraucht wird, zu bedienen.

fast stets mehr als 10 ccm beträgt, also zu zwei Titrirungen ausreicht. Man kann sich im Nothfall durch Anwendung eines kleinen Saugapparats leicht helfen. Nimmt man das Digeriren des Chininsulfats mit Wasser bei 100° C. vor, so resultirt nach dem Abkühlen ein so dicker Brei, dass man nur mit Schwierigkeit (ohne den Aspirator zu Hülfe zu nehmen) auch nur 5 ccm Filtrat erzielt. Dies ein weiterer Grund, warum wir die Temperatur 60° — 65° C. vorzogen. Aus derselben praktischen Ursache ist es nothwendig, 2 g Chinin auf 20 g Wasser zu verwenden[1], da bei dem Verhältniss von 1 : 10, wie es die Pharmacopée Française vorschreibt, es nur sehr schwer gelingt, die nothwendigen 5 ccm Filtrat zu erhalten. Der zur Titrirung zu verwendende Salmiakgeist muss selbstverständlich genau auf das specifische Gewicht 0,96 bei 15° C. gestellt sein. Man verfährt (um an seit lange Gesagtes nochmals zu erinnern) bei der Titration zweckmässig so, dass zu den ersten 5 ccm des Filtrats der Probe die ganze zulässige Menge Ammoniak auf einmal zugesetzt wird, um zu constatiren, ob das fragliche Präparat überhaupt probehaltig ist, worauf es in der Praxis allein ankommt, und, wenn dies der Fall, verwendet man die zweiten 5 ccm zu nochmaliger Controlle und zugleich dazu, um sich durch allmählichen Zusatz von Ammoniak bis zum genauen Klärungspunkte ein annäherndes Bild von dem Grade der Reinheit des Salzes zu verschaffen. Dieser Reactions-Endpunkt ist sehr leicht zu treffen; man hat ihn erreicht, wenn die Flüssigkeit nach Zusatz des Ammoniaks und nach einmaligem sanften Umschwenken nur noch eine geringe Opalescenz zeigt, welche beim zweiten Umschwenken sofort oder nach 1 — 2 Secunden völlig verschwindet. Dieses Verschwinden der Opalescenz hat man im Auge zu behalten und braucht sich um das Umherschwimmen einzelner kleiner Flöckchen nicht zu kümmern. Letztere, aus Chininhydrat bestehend, treten manchmal in minimaler Menge auf, namentlich wenn das Ammoniak ängstlich langsam oder mit zu langer Unterbrechung zugesetzt wird. Sie können sowohl in reinen wie in unreinen Chininlösungen entstehen, sind aber immer nur in so geringer Menge vorhanden, dass sie auf das Resultat und den Endpunkt der Titrirung keinen merklichen Einfluss ausüben

---

1) Dieses Verhältniss hat übrigens der Eine von uns schon von Anfang an empfohlen.

oder über dasselbe im Zweifel lassen können.[1] Berücksichtigt man die vorstehenden einfachen Regeln, zu denen selbstverständlich Jeder, der die Probe einige Male ausgeführt hat, längst von selbst gekommen ist, so gelingt es leicht, constante Resultate zu erhalten, wobei jedoch Differenzen von 0,1 — 0,15 (selbst 0,2) ccm nicht ausgeschlossen sind[2], die von kleinen Temperaturunterschieden u. s. w. bei den Einzeltitrirungen herrühren können, aber für den Zweck einer officinellen Probe nicht ins Gewicht fallen. Schliesslich wollen wir noch erwähnen, dass man die Zeit der Erhitzung (1/2 Stunde) einigermaassen genau einzuhalten hat, während es beim Abkühlen auf 1/2 oder 1 Stunde mehr durchaus nicht ankommt, wenn nur die vorgeschriebene Zeit von 2 Stunden erreicht ist.

Hiermit glauben wir auch so ziemlich alle sachlichen Einwände gegen die Probe, welche von verschiedenen Seiten, namentlich von Vulpius[3], Jungfleisch[4], Paul[5] erhoben wurden, berührt, erklärt und widerlegt zu haben.

Es erübrigt uns nur noch, an einer Reihe von Beleganalysen die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der, wie vorbesprochen, in der Ausführung modificirten Ammoniakprobe zu erläutern.

Da Handelschininsulfat wegen dessen möglichen Gehalts an Hydrochinin und Hydrocinchonidin für solche Beweisführungen nicht anzuwenden ist, und blosse Gemische von reinem Chinin- und Cinchonidinsulfat keine auf das Handelschininsulfat, wie es jetzt zur Beurtheilung gelangt, anwendbaren Resultate ergeben können, stellten wir für diese Prüfungen zusammenkrystallisirte Gemenge von reinem Chinin- und Cinchonidinsulfat mit bekanntem Gehalte künstlich dar. Dass eine willkürliche Herstellung solcher Krystalli-

---

1) Diese Erscheinung lässt sich völlig vermeiden, wenn man statt des officinellen Ammoniakliquors von 0,96 spec. Gew. den stärkeren von 0,92 spec. Gew. anwenden würde und war dies neben der grösseren Lösungsfähigkeit des Letzteren der Hauptgrund, warum der Eine von uns die Verwendung dieses stärkeren Salmiakgeists stets befürwortete.

2) Bei Normalchinin oder Chininsulfat, das nur zugemischtes Cinchonidinsulfat oder Chinidin oder Cinchonin enthält, ist der Endpunkt, wie aus den älteren Versuchsreihen von 1880 ersichtlich, noch viel schärfer.

3) Pharm. Centralhalle 1886. Nr. 45.

4) a. a. O.

5) Pharm. Journ. and Transact. 1887. Nr. 868, p. 645 ff.

sationen von genau bestimmter Zusammensetzung nicht möglich sein kann, ist klar und wurde daher so verfahren, dass chemisch reines Chinin- und Cinchonidinsulfat in wechselnden Verhältnissen aus heisser Lösung krystallisirt und die Zusammensetzung der verwitterten Salze auf optischem Wege festgestellt wurde. Dass die letztere die sichersten Resultate giebt, wenn man es mit zuvor genau bekannten Alkaloïden zu thun hat, hoben wir bereits in Abhandlung I hervor. Das verwendete reine Chininsulfat (Normalchinin) war aus mehrfach umkrystallisirtem Bisulfat durch Neutralisiren und abermaliges Krystallisiren gewonnen, das Normalcinchonidin in gleicher Weise aus völlig reinem Cinchonidintetrasulfat.

Zur optischen Analyse bedienten wir uns einer Methode, welche der von Oudemans nachgebildet ist, und die wir bereits bei den in unserer ersten Abhandlung besprochenen Versuchen benutzt hatten, ohne die Constanten dort anzugeben, was hier nachgeholt werden soll. Es kam stets eine Quantität von verwittertem Salze zur Anwendung, welche sehr annähernd 0,746 ($^1/_{1000}$ Mol.) des wasserfreien Sulfats und der Oudemans'schen Concentration B entsprach. Dieses Quantum wurde in 6 ccm Normal-Salzsäure gelöst, auf 20 ccm bei 17° C. verdünnt und die Drehung im 200 mm Rohre des Laurent-schen Polarimeters beobachtet. Nach der Formel $[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 20}{2 \cdot p}$, wobei p das Gewicht des verwendeten wasserfreien Salzes bedeutet, berechnete sich als Mittel aus einer grossen Reihe genau stimmender Versuche:

für chemisch reines Chininsulfat $[\alpha] = -237,71$
„ „ „ Cinchonidinsulfat $[\alpha] = -149,27$.

Mit Hilfe dieser Constanten bestimmten wir nun in den oben erwähnten künstlich krystallisirten Gemischen das Verhältniss von Chininsulfat zu Cinchonidinsulfat, wobei wir jedesmal auch bei den verwitterten Salzen den genauen, gewichtsanalytisch gefundenen Wassergehalt in Rechnung brachten. Das gefundene Verhältniss an wasserfreiem Chinin- und Cinchonidinsulfat wurde schliesslich gleichmässig auf den Wassergehalt der unverwitterten Sulfate umgerechnet. In folgender Tabelle ist die gefundene Zusammensetzung der zu den Beleganalysen benutzten Gemische angegeben.

Nr.	[α]	Gehalt an Cinchonidinsulfat im wasserfreien Salz.	Gehalt an Cinchonidinsulfat im wasserhaltigen Salz.	Verhältniss, in welchem das Cinchonidin dem Chininsulfat vor dem Lösen und Krystallisiren zugesetzt worden war.
1	— 235,8	2,2 Proc.	2,1 Proc.	2 Proc.
2	— 235,2	2,8 „	2,6 „	4 „
3	— 234,7	3,4 „	3,2 „	6 „
4	— 231,5	7,0 „	6,8 „	10 „
5	— 231,1	7,5 „	7,2 „	10 „
6	— 229,1	9,7 „	9,1 „	20 „

Aus den letzten Spalten wird ersichtlich, dass mit steigender Menge ursprünglich zugesetzten Cinchonidinsulfats steigende Quantitäten dieses Salzes latent wurden, doch ist die Proportionalität begreiflicher Weise nicht genau.

Mit solchen ihrer Zusammensetzung nach genau bekannten Salzen wurden nun zahlreiche Titrirungen nach der Ammoniakprobe, unter genauer Einhaltung der beschriebenen Operationsweise, ausgeführt, von denen einige hier Platz finden mögen.

Nr.	Procentgehalt an Cinchonidinsulfat	Proben mit heissem Wassser I	II	III	Probe mit kaltem Wasser IV
1	2,1 Proc.	3,90—3,95	3,75—3,75	3,75—3,75	3,60—3,55
2	2,6 „	3,90—3,85	3,80—3,80	3,90—3,90	3,75—3,80
3	3,2 „	4,20—4,30	4,20—4,30	4,30—4,25	3,95—4,00
4	6,8 „	5,45—5,45	5,50—5,55	5,40—5,40	4,50—4,50
5	7,2 „	6,35—6,35	6,30—6,35	6,30—6,25	5,10—5,10
6	9,1 „	10,70—10,60	10,65—10,70	10,60—10,60	5,80—5,85

Die Titrirungen stimmen unter sich gut überein, die Differenzen betragen selten mehr als 0,1 ccm. Die Menge des verbrauchten Ammoniaks nimmt im Allgemeinen mit dem Procentgehalt an Cinchonidin zu, sie scheint jedoch in einem wesentlich rascheren Verhältniss als der Letztere zu steigen. Differenzen von $^1/_2$ Proc. nach obiger Methode nachzuweisen ist namentlich bei niedrigerem Gehalt an latentem Cinchonidin schwierig, dagegen giebt die Probe bei 1 Proc. Unterschied sichere Resultate. Bei einem Gehalte unter 1,5 — 2 Proc. an latentem Cinchonidin wird der Nachweis desselben unmöglich oder wenigstens zweifelhaft. Es genügt aber diese Grenze der Empfindlichkeit für eine officinelle Probe vollkommen und

es lassen sich kleinere Mengen auch mittelst keiner der anderen bis jetzt bekannten Methoden mit absoluter Sicherheit nachweisen.

Die unter IV mitgetheilten Versuche beziehen sich auf Proben, die nicht mit Wasser von 60° C., sondern mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur angestellt und hier beigefügt sind, um zu zeigen, dass die Aufschliessung in diesem Falle nicht so weitgehend ist, wie bei Verwendung von heissem Wasser, und um wie viel der Titre in beiden Fällen für ein und denselben Procentgehalt variirt.

In der auf p. 722 gegebenen, nach den eventuellen Bedarfsverhältnissen abgeänderten Ausführungsvorschrift für die Ammoniakprobe, haben wir zunächst absichtlich keine endgültige Proposition gestellt bezüglich der Anzahl von ccm Ammoniakliquor, welche, die Probe erfüllend, als Grenze der Zulässigkeit eines officinellen Chininsulfats festgestellt werden soll. Es ist einleuchtend und gehört mit zu den Hauptvorzügen dieser Probe, gegenüber allen sonstigen, dass man ihren Maassstab ganz nach Belieben auf strengere oder geringere Anforderungen einstellen kann, — und dass dieses Maass und diese Grenze einzig und allein von pharmacodynamischen Gesichtspunkten aus zu bestimmen ist und nicht etwa pedantisch vom rein chemischen, haben wir bereits Eingangs unserer Abhandlung I zur Genüge betont. Selbstverständlich halten wir eine gewisse Reinheit des officinellen Chininsulfats für durchaus nothwendig und denken, dass die gewissenhafte Auffassung und Handhabung dieses Standpunktes unsererseits langjährig (von dem Einen von uns drei Jahrzehnte hindurch) praktisch bewiesen und bekannt genug ist, so dass wir ebensowenig wie Hesse (der sich übrigens unlängst zum Ueberfluss ausdrücklich dagegen verwahrte) nöthig zu haben glauben, uns gegen den Vorwurf, etwa einem unreinen Chinin das Wort reden zu wollen, vertheidigen zu müssen. Den überschwänglichen Puritätsbestrebungen, welche man neuerdings geltend zu machen versucht und nach denen ein officinelles Chininsulfat, in dem mehr als 1 Proc. Cinchonidin gebunden ist, unzulässig sein soll, können wir jedoch keineswegs zustimmen und zwar lediglich im Hinblick auf das hierbei zunächst in Betracht kommende Interesse der Consumenten. Die übertriebene Reinigung behufs weitgehendster Ausschliessung der nahverwandten Nebenbasen ist mit grossen Kosten verbunden, welche der Consument ganz allein tragen muss, ohne den allergeringsten Nutzen davon und ein nachweisbar wirksameres Heilmittel dafür zu haben.

Bei jetzigem Preisstande z. B. stellt sich ein solches Chinin. sulfur. puriss. um zehn Mark, circa 15 Proc. höher, als das seither zulässige und stets gewohnte Präparat (ohne jeden höheren Ertrag für den Fabrikanten, in Folge der Verluste und grösseren Arbeitskosten), — während seit längerer Zeit in den besseren Chininmarken die mögliche Anwesenheit von latentem Cinchonidin zwischen 2 und 6 Proc. beträgt, welche nicht etwa als werthloser Mindergehalt erscheinen, sondern therapeutisch gleichartig und nahezu gleichwerthig zu beurtheilen sind und auch nicht die allergeringste pharmacodynamische Inconvenienz veranlassen können. Welcher irgend motivirbare Nutzen durch übertriebene Reinheitsforderungen erzielt werden soll, ist daher ebenso unerfindlich, als die vorstehend erörterte und erklärte Auffassung der Frage sachgemäss klar und einleuchtend sein dürfte.

Zur Besprechung der Titre-Höhe der Ammoniakprobe, wie sie sich bei der abgeänderten Ausführung ergiebt, zurückkehrend, ist zu bemerken, dass dieselbe für chemisch reines Chinin nicht mehr als 3,4 — 3,5 ccm beträgt, für obige krystallisirte Verbindungen von chemisch reinem Chininsulfat mit circa 3 Proc. chemisch reinem Cinchonidinsulfat rund 4,0 ccm, bei 7 Proc. rund 6,0 ccm. Wir müssen indessen betonen, dass man die oben angeführten Zahlenreihen nicht genau mit den bei Untersuchung von Handelschininsulfat gefundenen Zahlen vergleichen darf, da bei der Prüfung des Letzteren noch andere Factoren, wie Hydrochinin, in Betracht kommen, worauf wir unten noch näher einzugehen haben. Die mitgetheilten Zahlen sollen nur dazu dienen, die Möglichkeit zu beweisen, dass mittelst der modificirten Ammoniakprobe auch bei zusammenkrystallisirten Gemischen von Chinin- und Cinchonidinsulfat mit Leichtigkeit gut unter einander stimmende Resultate erhalten werden können.

Man kann demgemäss die Probe den praktisch erforderlichen, event. verschieden beliebten Ansprüchen entsprechend anpassen, — und auch auf Grund derselben, Präparate, die innerhalb der zulässigen Grenzen liegen, einfach und leicht vergleichend beurtheilen. Die anderen bekannten Proben geben dagegen meist unmittelbar nur Antwort auf die Frage, ob eine bestimmte Maximalmenge Cinchonidinsulfat in dem fraglichen Präparate vorhanden ist oder nicht.

Ehe wir uns nun zur Besprechung des Hydrochininnachweises wenden, haben wir noch einige Modificationen der Ammoniakprobe zu erörtern, die von anderen Seiten vorgeschlagen worden sind.

Der französische Codex hatte bekanntlich die Ammoniakprobe in etwas veränderter Form aufgenommen, indem er statt Wassers von gewöhnlicher Temperatur warmes Wasser anzuwenden vorschrieb. Später wurde von Jungfleisch [1] empfohlen, an Stelle des etwas vagen Ausdrucks „warmes Wasser“ eine bestimmte Temperatur, und zwar 60 ° C., zu substituiren. Die von der Société de Pharmacie zu Paris zur Prüfung des Gegenstandes eingesetzte Commission ist diesem Vorschlage beigetreten und erklärt,[2] dass im Uebrigen die Probe in der Fassung der Pharmacopöe beizubehalten sei. Wir haben schon wiederholt unsere Uebereinstimmung mit den Ausführungen Jungfleischs ausgesprochen und können ebenso im Wesentlichen uns mit den Beobachtungen und Mittheilungen genannter Commission einverstanden erklären. Unsere oben vorgeschlagene Abänderung der Probe stimmt in der Hauptsache, der Versuchstemperatur, mit der Probe der französischen Commission überein.

Wir wollen nur einige Punkte berühren, für welche unsere Versuche abweichende Resultate gegeben haben. Jungfleisch sagt, dass mit reinem Chininsulfat ein Filtrat erhalten werde, wovon 5 ccm etwa 5,5 ccm Ammoniak von 0,96 spec. Gew. zur Klärung gebrauchten, die Commission normirt diese Menge auf nicht ganz 5 ccm. Wir haben gezeigt, dass die dazu nothwendige Menge viel kleiner ist und nur etwa 3,5 ccm beträgt. Wenn man die Ursache davon nicht im Filtrirmaterial suchen will, wäre die Differenz nur so zu erklären, dass man annähme, bei den Versuchen Jungfleischs sei das, wegen der eigenthümlichen Uebersättigungserscheinung erst nach und nach eintretende Titre-Minimum nicht erreicht worden, da vorausgesetzt werden muss, dass auch Jungfleisch mit dem aus Chinin. bisulfur. so leicht ganz rein zu erhaltenden Chininsulfat gearbeitet habe. Jungfleisch befürwortet ferner die eventuelle Anwendung einer Temperatur von 100 ° C., wir verweisen bezüglich dessen auf das von uns oben Angeführte. Auf

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1887. T. XV, p. 5.

2) Archiv der Pharm. 1887. April[2], p. 360 aus Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 123.

die sehr richtigen Bemerkungen der Commission in Betreff der Erhöhung der Empfindlichkeit der Probe mit der Temperatur im Allgemeinen, sowie der Nothwendigkeit wenigstens bei cinchonidinreicheren Sulfaten die Versuchstemperatur von 60 ° C. möglichst einzuhalten, wollen wir jedoch nicht verfehlen nochmals besonders hinzuweisen. — Ferner hat Schäfer schon vor einiger Zeit sich zwei Modificationen der Ammoniakprobe erdacht und mitgetheilt.[1] Die eine derselben sollte darin bestehen, dass das Chininsulfat mit der nöthigen Wassermenge $^1/_2$ Stunde in einem Wasserbade auf 100 ° C. erhalten wird. Hierauf wird das verdampfte Wasser ersetzt und $^1/_2$ Stunde an der Luft und eine weitere $^1/_2$ Stunde in einem Wasserbade von 18 ° C. abgekühlt. 5 ccm des Filtrats sollen mit 7,5 ccm Ammoniak eine klare Lösung geben. Unsere oben mitgetheilten Erfahrungen zeigen, dass eine so angestellte Probe unrichtige und wechselnde Resultate geben muss. Die Ursache liegt einmal in der Anwendung der Temperatur von 100 ° C., wobei ziemlich viel Chinin in Lösung geht, das nachher wieder wechselnde Mengen von Cinchonidin aufzunehmen vermag, dann aber hauptsächlich in der zu kurz andauernden Abkühlung, wobei eine Uebersättigung niemals vermieden werden kann. Es sind diese Mängel von Schäfer allerdings auch empfunden worden — (ebenso machte Vulpius[2] in seiner Besprechung fraglicher Probe darauf aufmerksam) — derselbe hat es aber, wie es scheint, nicht für nothwendig gehalten, den Ursachen der Unregelmässigkeiten nachzuforschen und nach Wegen zu suchen, wie dieselben vermieden werden könnten, sondern hat einfach nachträglich diese Modification verworfen.[3]

Nach der zweiten Abänderung, welche Schäfer vorschlug, sollte das bei 100 ° C. getrocknete Chininsulfat mit Wasser von 18 ° C. angerührt und nach Verlauf $^1/_2$ Stunde, während der die Masse auf 18 ° C. zu erhalten ist, der Filtration unterworfen werden. 5 ccm des Filtrats sollen mit 6 ccm Ammoniak versetzt eine klare Lösung geben. Das Trocknen sollte eine Spaltung der zusammenkrystallisirten Sulfate bewirken. In der That findet eine Erhöhung des Titres gegenüber der Anwendung von nicht getrocknetem Sulfat

---

1) Archiv der Pharm. (3) 24, p. 846.
2) Pharm. Centralhalle. 1886, p. 556.
3) Archiv der Pharm. (3) 25, p. 65.

statt, doch nicht in dem Maasse, wie Schäfer anzunehmen scheint. Die Erhöhung ist nach oben Mitgetheiltem nicht bedeutend und haben wir deshalb neben der Verwitterung die Verwendung von heissem Wasser für nöthig befunden. Die von Vulpius [1] mitgetheilten Versuche über diese Modification sowohl, wie die vorige können weder für noch gegen etwas beweisen, da sie lediglich mit mechanischen Gemischen von Chinin- und Cinchonidinsulfat angestellt sind, — wenigstens hat derselbe über die Untersuchungen von Handelschininsulfat, von denen er spricht, Näheres nicht veröffentlicht.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit doch nicht unerwähnt lassen, dass diese zweite von Schäfer erfundene Modification mit ganz unwesentlichen Aenderungen nichts Anderes ist, als die seit Jahren in der Pharmacopoeia of the United States eingeführte Probe. Diese vereinigt die Wasserbestimmung mit der Prüfung auf fremde Alkaloïde, indem sie an 1 g Sulfat zunächst den Gewichtsverlust bei 100 ° C. constatiren und dann mit dem trockenen Rückstand die gewöhnliche Ammoniakprobe vornehmen lässt. Schäfer schreibt lediglich statt 7 ccm nur 6 ccm Ammoniak vor, zieht also die Grenze etwas enger.

Schäfer hat in einer weiteren Abhandlung [2] auch diese Modification wieder aufgegeben und im Anschluss daran sich zum Erlass eines „Vernichtungsurtheils“ emporgeschwungen nicht allein bezüglich der modificirten Ammoniakproben, sondern aller Methoden, bei welchen während des Prüfungsprocesses nicht eine völlige Auflösung des gesammten Chininsulfats eintritt. Wir wollen hier unter Hinweis auf die Behandlung des gleichen Themas durch Hesse [3] zunächst die Versuche, welche Schäfer zu obigem Urtheil veranlassten und damit zugleich die Art und Weise, wie er experimentirte, etwas näher beleuchten. Schon der Umstand, dass das reine Chininsulfat, welches Schäfer benutzte, verschiedene Resultate nach den beiden Modificationen gab, nämlich 6 — 6 $^3/_4$ ccm Ammoniak im ersten Falle, 4 $^3/_4$ ccm im zweiten verbrauchte, hätte Schäfer darauf hinweisen sollen, dass in den von ihm vorgeschlagenen Abänderungen eine Fehlerquelle liegen musste, da es ihm doch hätte

1) a. a. O.
2) Archiv der Pharm. 1887, (3) 25, p. 64.
3) Pharm. Zeitung 1887, Nr. 37.

bekannt sein können oder sollen, dass Normalchinin in jedem Verhältniss mit kaltem oder heissem Wasser behandelt, nach der Abkühlung auf 15 ^{0} C. gleichen Titre zeigen muss.[1] Worin der Fehler besteht, wurde von uns oben nachgewiesen.

Schäfer titrirte nach seiner zweiten Modifikation zunächst Mischungen von reinem Chininsulfat mit wechselnden Mengen Cinchonidin, wobei er selbstverständlich gute Resultate erhielt. Dagegen ist es ihm auffällig, dass zusammenkrystallisirte Salze der beiden Alkaloïde sich anders verhielten als diese mechanischen Gemenge und bei demselben Procentgehalt einen geringeren Ammoniakverbrauch aufwiesen. Die einfache Antwort, dass zwar bei letzteren, nicht aber bei ersteren durch das kalte Wasser ein vollständiges in Lösung Gehen des Cinchonidins bewirkt wird, weil durch das Trocknen bei 100 ^{0} C. keine gänzliche Spaltung eintritt, hätte Schäfer doch auch leicht finden oder wenigstens etwas klarer ausdrücken können, wenn anders er mit den 3 in seiner Abhandlung mitgetheilten Versuchen dies ungefähr sagen wollte.

Zu fraglichen Versuchen nahm Schäfer je 1,840 g Chininsulfat und 0,160 Cinchonidinsulfat (= 8 $^0/_0$ des Ganzen) und zwar wurden

a) die Sulfate für sich bei 100 ^{0} C. getrocknet, ohne zu mischen in ein Becherglas gebracht und nach Zusatz von 20 ccm Wasser bei 18 ^{0} C. $^1/_2$ Stunde lang öfters durchgerührt und filtrirt,

b) die innig zerriebenen und gemischten Sulfate bei 100 ^{0} C. getrocknet und damit wie oben verfahren,

c) die Sulfate für sich bei 100 ^{0} C. getrocknet, sodann innig gemischt und wieder wie oben behandelt.

Dabei sollen nun 5 ccm des Filtrats a 14 ccm, von b 9 ccm, von c 7 ccm Ammonik verbrauchen. Er schliesst daraus, dass die Tendenz des Cinchonidinsulfats, in Lösung zu gehen, von dessen ausserordentlicher Neigung, mit Chininsulfat ein Doppelsalz zu bilden, überwogen werden kann.

Wenn man erwägt, dass in trockenem Zustande die Salze nicht aufeinander wirken, resp. zusammenkrystallisiren können, dass sie nach der Austrocknung sich sämmtlich in einem Zustande sehr

---

1) In denselben Fehler verfiel auch Vulpius in seiner mehrfach erwähnten Abhandlung, er verbrauchte im ersten Falle 6,7 ccm, im zweiten 5,8 ccm Ammoniak.

grosser Vertheilung befinden, der wenigstens bei b und c, wenn richtig verfahren wurde, ein ganz gleicher sein muss, so erschien es a priori sehr zweifelhaft, warum nach dem Anrühren mit Wasser, wodurch absolut gleiche Bedingungen hergestellt werden, die Resultate stets in obiger Reihenfolge ausfallen, und warum namentlich das Wasser aus c stets weniger Cinchonidin aufzunehmen im Stande sein sollte, als aus a oder b. Wir haben zum Ueberflusse die Versuche wiederholt und, wie vorauszusehen, ein anderes Ergebniss erhalten. Der Titre war zwar in den drei Fällen nicht gleich, da, während die entwässerten Salze ihr Krystallwasser aufnehmen, ein partielles Zusammenkrystallisiren derselben stattfindet, das nicht jedesmal in gleicher Weise und demselben Grade vor sich geht; dagegen war die Reihenfolge im Verbrauche von Ammoniak keineswegs stets dieselbe, letzterer wechselte vielmehr ganz unregelmässig und erreichte einmal bei a, das andere Mal bei b oder c ein Maximum.

Aber selbst wenn die besprochenen Versuche völlig richtig wären, könnten sie doch keinen gewichtigen Einwurf gegen die Ammoniakprobe abgeben. Solche mechanische Gemenge sind eben mit den zusammenkrystallisirten Salzen nicht zu vergleichen, letztere werden immer viel inniger und gleichmässiger gemischt erscheinen und geben, wie wir ausführlich darlegten, bei der Untersuchung nach der von uns modificirten Ammoniakprobe gut übereinstimmende Resultate, wenn dabei auch nicht alles, sondern nur annähernd dem Procentgehalte proportionale Mengen Cinchonidin in das Filtrat übergehen.

Bei allen obigen Versuchen ist keine Rücksicht genommen auf eine etwaige Anwesenheit des Hydrochinins, obgleich dasselbe, wie die Fortsetzung unserer diesbezüglichen Untersuchungen ergab, im Handelschininsulfat wohl nie fehlt und darin auch fast immer von Hydrocinchonidin, wenn auch nur in sehr kleinen Mengen, begleitet ist.

Wir mussten daher der Frage etwas näher treten, wie sich das Hydrochinin zu der Ammoniakprobe verhält. Hesse gab seiner Zeit an,[1] dass 5 ccm einer bei 15 ^{0} C. gesättigten wässerigen Lösung des

1) Pharm. Journ. and Transact. (3) XVI, 1025.

Hydrochininsulfats etwa 25 ccm Ammoniak von 0,96 sp. G. bis zum völligen Klarwerden gebrauchten. Zeigte das Hydrochinin dergestalt eine grosse Aehlichkeit in seinem Verhalten mit dem Cinchonidin, so ergab sich ferner, dass die Aehnlichkeit noch weiter geht, und dass das Sulfat dieses Alkaloïds, wie das des Cinchonidins — und noch leichter — sich mit Chininsulfat zu Doppelsalzen vereinigt, in welchen es durch die officinelle Probe, also bei Herstellung der Probelösung mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, nicht mehr aufgefunden werden kann oder doch in nur sehr geringem Grade den Ammoniaktitre beeinflusst.

Nr.		Verbrauchtes Ammoniak.
1	Normalchinin	3,50 ccm
2	„ „ mit 5 Proc. Hydrochininsulfat gemischt	14,40 „
3	„ „ „ 5 „ „ „ gekocht	4,00 „
4	„ „ „ 10 „ „ „ „	6,50 „

Diese Zahlen zeigen, dass beigemengtes Hydrochinin mit Leichtigkeit nachgewiesen wird, während das beim Erhitzen und Krystallisirenlassen der Gemische entstehende Doppelsalz, welches das Hydrochinin in latenter Form enthält, dem Nachweis mittelst der officinellen Probe dieselben Schwierigkeiten entgegensetzt, wie das des Cinchonidins.

Dagegen ist die Ammoniakprobe in ihrer abgeänderten Form geeignet, einen nicht zu unbedeutenden Hydrochiningehalt mit nachzuweisen. Beispielsweise stellten wir ein Doppelsalz her, welches 3,5 Proc. Hydrochininsulfat enthielt und unterwarfen das verwitterte Salz der Ammoniakprobe nach obiger neuer Ausführungsvorschrift; der Titre betrug 4,5 ccm, der Einfluss des Hydrochinins darauf ist also recht deutlich und ungefähr eben so gross, wie der des Cinchonidins.

Da im Handelschininsulfat der Gehalt an Hydrochinin oft ein nicht unbeträchlicher ist und von uns mehrfach zu 4—7 Proc. gefunden wurde,[1] so muss er auch bei der Untersuchung der Handelswaare sich im Titre wiederspiegeln. Von dem Titre des Handelschininsulfats, welcher selbst bei den besseren Sorten meist höher als 7 ccm ausfällt, ist demnach ein Bruchtheil auf Rechnung des

---

1) Auch in besonders empfohlenem „sogenanntem“ Chinin. sulfur. puriss. fanden wir wiederholt 2—3, auch 4 Proc. Hydrochininsulfat.

Hydrochinins zu setzen und — da dieses in seinen Eigenschaften dem Chinin am nächsten stehende Alkaloïd als Verunreinigung, noch weniger als das Cinchonidin, angesehen werden kann — von dem erhaltenen Titre abzuziehen. Man wird keinen grossen Fehler begehen, wenn man $1\frac{1}{2}$ — 2 ccm dafür in Anschlag bringt.

Will man indessen das Hydrochinin in Substanz nachweisen und annähernd bestimmen, so bedient man sich am besten der Permanganatmethode. Man löst 5 g Chininsulfat mit Hülfe von etwas Schwefelsäure in $\frac{1}{2}$ Liter kalten Wasser und setzt vorsichtig so lange eine verdünnte Lösung von $KMnO^4$ hinzu, bis eine Tüpfelprobe ergiebt, dass die Permanganatlösung nicht mehr sofort entfärbt wird, sondern ihre Farbe eine kurze Zeit beibehält. Man filtrirt sodann, wäscht das auf dem Filter gebliebene Mangansuperoxyd einige Male aus und schüttelt das gesammte Filtrat mit Ammoniak und Aether. Nach dem Verdampfen des abgehobenen und gewaschenen Aethers bleibt das Hydrochinin zurück und ist dann, falls es rein, an seiner Beständigkeit gegen $KMnO^4$ leicht zu erkennen. Würde es auf dieses Reagens noch reducirend wirken, so wäre dies ein Zeichen, dass noch unangegriffenes Chinin darin enthalten ist und müsste der Oxydationsprocess in kleinem Maassstabe wiederholt werden.

Wenn man auch, wie schon in unserer ersten Abhandlung bemerkt, von dem Nachweis dieses Alkaloïds bei der Prüfung des käuflichen Chininsulfats, seiner Aehnlichkeit mit letzterem halber, absehen kann, so wollen wir mit vorstehenden Bemerkungen doch constatiren, dass die Ammoniakprobe in der besprochenen Abänderungsform sich auch für dieses Alkaloïd reactiv zeigt.

Im Uebrigen dürfte die modificirte Ammoniakprobe ausserdem auch allen denjenigen Bedingungen entsprechen, die wir in der Vorbemerkung, in Bezug auf Einfachheit, klare Endreaction u. s. w., als nothwendig für eine officinelle Probe bezeichnet haben. Sie ist innerhalb 3 Stunden ausführbar, beansprucht nur Geräthschaften, die in jedem Laboratorium vorräthig sind und schliesst weder complicirte Berechnungen noch irgendwie schwierige Manipulationen bei der Ausführung ein. Die Endreaction ist sehr scharf, leicht zu beobachten und kann auch für weniger Geübte zu Irrthümern kaum Veranlassung geben, wenn man sich genau an die Vorschrift hält. Schliesslich besitzt sie noch den nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass der Verbrauch an Chinin ein äusserst

minimaler ist; das zur Prüfung benutzte Sulfat braucht nur getrocknet zu werden, um ohne Anstand sofort wieder dispensirbar zu sein.

Nach allen vorstehenden Darlegungen und Beweisführungen können wir daher, (unter Wiederholung der früher gegebenen Erklärung, dass wir jeder neuen Probe, wenn sie in Bezug auf Einfachheit, zweckentsprechende Schärfe u. s. w. thatsächliche Vorzüge zeigen sollte, gerne empfehlend beitreten würden) bis dato nicht die geringste Veranlassung erkennen, warum die einfache Ammoniakprobe, die sich eingeführt und seither im Princip bewährt hat, und die namentlich unter Beachtung der oben gegebenen, neuen Ausführungsart auch ferner genügen und ihren Zweck erfüllen dürfte, absolut durch eine andere ersetzt werden soll.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Entstehung halogensubstituirter Amidoverbindungen bei der Reduction von Nitrokohlenwasserstoffen. Es ist schon länger bekannt, dass bei der Behandlung von Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure unter Umständen gechlorte Amidoverbindungen erhalten werden können. Ed. Koch beobachtete dergleichen bei der Reduction von m-Nitrotoluol unter Anwendung von Zinkstaub und Salzsäure das Auftreten von Monochlortoluidin neben m-Toluidin. Beim weiteren Studium des Verhaltens verschiedener Nitrokörper gegen Zink, Eisen und Zinnchlorür in salzsaurer Lösung fand er, dass die Nitrokohlenwasserstoffe bei der Reduction mit Zink und Salzsäure stets ein chlorirtes Reactionsproduct liefern, während die Nitrophenole stets chlorfreie Amidoverbindungen geben. Die Reductionen mit Eisenfeile resp. mit Zinnchlorür und Salzsäure gaben stets chlorfreie Amidokörper, sowohl bei den Nitrokohlenwasserstoffen, als auch bei den Nitrophenolen. (*Ber. d. d. Chem. Chem. Ges.* **20**, *1567.*)

Kaliummanganidoxalat. — Nach F. Kehrmann entsteht Kaliummanganidoxalat $K^6Mn^2(C^2O^4)^6 + 6$ aq. immer als Zwischenproduct, wenn Lösungen von Kaliumpermanganat in der Kälte mit Oxalsäure reducirt werden. Die so erhaltenen verdünnten Lösungen des Salzes werden jedoch schnell weiter reducirt und eignen sich zur Darstellung desselben nicht. Fügt man dagegen zu Mangansuperhydroxyd, welches mit Schnee oder fein zerkleinertem Eis angeschlemmt ist, allmählich unter Umrühren die berechneten Mengen Monokaliumoxalat und Oxalsäure fein gepulpert hinzu, so löst sich das Oxyd ziemlich schnell zu einer tief purpurrothen Flüssigkeit auf, welche bisweilen schon während der Operation das Kaliummanganidoxalat in Krystallen ausscheidet. Man versetzt die möglichst rasch filtrirte Lösung mit soviel gut gekühltem Alkohol, bis die Krystallisation beginnt und lässt in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz 1—2 Stunden stehen. Die Krystalle sind bei gewöhnlicher Temperatur und bei Abschluss des Lichtes ziemlich beständig; directes Sonnenlicht und strahlende Wärme färbt sie rasch rosenroth, indem Zersetzung eintritt nach der Gleichung: $K^6Mn^2(C^2O^4)^6 = 3K^2C^2O^4 + 2MnC^2O^4 + 2CO^2$. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1594.*)

Zur Kenntniss der Cinchoninsäure berichten A. Claus und M. Kickelhayn, welche dieselbe im grossen Massstabe darstellten, dass sie je nach den Umständen in 3 verschiedenen Formen krystallisiren kann. Nämlich 1) in den feinen coffeïnähnlichen Nadeln mit 1 Mol. Wasser; 2) in asymmetrischen Prismen mit 2 Mol. Wasser und 3) in monosymmetrischen Tafeln mit ebenfalls 2 Mol. Wasser. In der ersten Form schiesst die Cinchoninsäure immer an, wenn ihre heisse, concentrirte Lösung durch Erkalten zum Krystallisiren kommt; die dritte Form liefert die reine Säure beim langsamen Verdunsten ihrer verdünnten, wässerigen Lösung; die zweite Form scheint nur oder doch namentlich dann aufzutreten, wenn die Cinchoninsäure noch nicht ganz rein ist, so besonders wenn sie aus mineralsäurehaltigen verdünnten Lösungen langsam auskrystallisirt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1604.*)

Duboisin. — A. Ladenburg hatte das Duboisin früher als ein unreines Hyoscyamin erkannt. Infolge einer Angabe von Harnack, wonach die Wirkung des Duboisin eine viel stärkere als die des Hyoscyamins sein soll, hat L. in Gemeinschaft mit F. Petersen die Untersuchung wieder aufgenommen. Das jetzt verwendete Material stammte von E. Merck und stellte eine gelbbraune, syrupöse Masse dar, die in Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid gefällt wurde. Nach viermaliger Krystallisation wurde ein reines Goldsalz erhalten, welches nunmehr alle Eigenschaften des Hyoscingoldes zeigte. Hyoscyamin konnte nicht nachgewiesen werden. Verf. finden die Erklärung für die gegen früher veränderte chemische Natur des Dubosin in einer veränderten Herstellungsweise desselben, die ihnen nicht bekannt ist. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1661.*)

Oxydation des Santonins. — H. Wagner studirte das Verhalten des Santonins gegenüber den verschiedensten Oxydationsmitteln. Es zeigt das charakteristische Verhalten jeder Oxydation energisch zu widerstehen; ist diese aber eingetreten, wofür Salpetersäure als das geeignetste Mittel sich erwies, so ist sie auch eine tief durchgreifende, die immer mit der vollständigen Auflösung der Santoninmoleküle endigt. Die Producte dieser vollständigen Oxydation sind: Kohlensäure, Bernsteinsäure, Essigsäure (resp. nach Umständen Oxalsäure) und Cyanwasserstoffsäure. Zwischenproducte, wie Phtalsäure u. a., waren nicht nachzuweisen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1662.*)

Ueber die Dampfdichte des Tellurtetrachlorids und über die Werthigkeit des Tellurs berichtet A. Michaelis. Das Tellur geht bei der Einwirkung von Chlor unter gelindem Erhitzen zuerst in das Dichlorid $TeCl^2$, welches im geschmolzenen Zustande dunkelbraun ist und einen dunkelrothen Dampf giebt, dann unter sehr beträchtlicher Volumvergrösserung in das Tetrachlorid $TeCl^4$ über. Im geschmolzenen Zustande ist dieses bernsteingelb, erstarrt aber zu einer farblosen krystallinischen Masse. Die Dampfdichtebestimmung ergab, dass die Dämpfe selbst bei weit über dem Siedepunkte liegenden Temperaturen die der Formel $TeCl^4$ entsprechende Dichte besitzen. Das Tellur ist demnach vierwerthig. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1780.*)

Ueber das Vorkommen alkaloïdartiger Basen im galizischen Roherdöle berichtet F. X. Bandrowski. 22 Liter Roherdöl wurden mit 2 Liter 10proc. Schwefelsäure zwei Stunden lang stark geschüttelt und einige Wochen in Ruhe stehen gelassen. Dann wurde die schwefelsäurehaltige Schicht von dem unangegriffenen Erdöle getrennt, zur Entfernung organischer indifferenter Körper mit Aether extrahirt, hierauf mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit Natronlauge stark alkalisch gemacht. Nach einiger Zeit schied sich ein grünlichgelber, flockiger Niederschlag von eigenthümlichem, schwach aromatischem Geruch aus, welcher mit Aether ausgezogen wurde und nach dem Verdunsten desselben als dunkelrothe, durchsichtige Flüssigkeit zurück-

blieb, die bei —20° zu einer braunen, harzigen, amorphen Masse erstarrte. Aus der alkoholischen Lösung wurde das Platindoppelsalz dargestellt.

Die mit Salzsäure angesäuerte alkoholische Lösung der Basen gab die Alkaloïdreactionen. Die Analyse der Platinverbindung zeigte, dass die Körper zu einer Reihe kohlenstoffreicher und wahrscheinlich sauerstofffreier Basen gehören. Eine nähere Untersuchung war wegen Mangel an Material nicht ausführbar, jedoch will Verf. zu dem Zwecke bedeutende Mengen galizischen Roherdöles verarbeiten. (*Monatsh. f. Chem. 8, 224.*)

Isodulcit. — Bei der Oxydation von Isodulcit mit Silberoxyd erhielt J. Herzig Essigsäure und zwar in guter Ausbeute und zwar schliesst H. aus der Menge des erhaltenen Silberacetates, dass für je ein Molekül Isodulcit ein Molekül Essigsäure gebildet wird. Die Bildung von Essigsäure ist insofern von Wichtigkeit, als dadurch die Anwesenheit einer CH^3-Gruppe im Isodulcit erwiesen wird. Dasselbe hat wahrscheinlich folgende Constitution: $CH^3 \cdot CO \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH^2OH = C^6H^{12}O^5$. (*Monatsh. f. Chem. 8, 227.*)

Das Atomgewicht des Fluors bestimmte O. T. Christensen und kam zu dem Resultate, dass $F = 18{,}94$ ist, wenn $H = 1$ angenommen wird, resp. 19,0 bei $O = 16$. (*Journ. pract. Chem. 35, 541.*)

Krystallisation der Alkalihydrate aus alkoholischer Lösung. — Ch. Göttig erhielt aus alkoholischer Lösung mehrere bis jetzt unbekannte Hydrate des Aetzkalis und Aetznatrons.

1. Aus einer sehr conc. Lösung von KOH in hochprocentigem Alkohol scheiden sich bei gewöhnlicher Temperatur grosse, säulenförmige Krystalle von der Zusammensetzung von $2KOH + 9H^2O$ aus.

2. Lässt man eine mässig conc. Lösung von KOH in hochprocentigem Alkohol bis etwa zur Hälfte unter einer Temperatursteigerung der Lösung auf über 110° versieden, so erstarrt dieselbe bei der Abkühlung zu sehr langen, feinen, filzigen Krystallnadeln der Formel $2KOH + 5H^2O$.

3. Erhitzt man eine conc. Lösung von NaOH in hochprocentigem Alkohol vorsichtig und gelinde, so scheiden sich äusserst feine Krystalle aus, erhitzt man dann vorsichtig weiter, bis sie wieder verschwunden sind, und erwärmt dann längere Zeit auf etwa 100°, so bilden sich unter theilweiser Verdunstung des Alkohols Aggregate von dichten Krystallen der Formel NaOH $+ 2H^2O$. (*Journ. pract. Chem. 35, 560.*)

Arbutin. — Prof. Stoeder beschäftigte sich mit der Darstellung des Arbutin aus Fol. Uvae ursi und erhielt 1,6 Proc. Er bestätigt die zuerst von Hlasiwetz aufgestellte Formel $C^{25}H^{34}O^{14}$, sowie die von diesem bereits erwähnte Spaltung bei der Erwärmung mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker, Chinon und Hydrochinon. Dieselbe verläuft nach der Gleichung:

$$C^{25}H^{34}O^{14} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + C^6H^6O^2 + C^7H^8O^2,$$

welche beiden letzteren Körper durch Aether ausgezogen werden konnten. (*Nieuw Tijdsch. Pharm. Nederland. 1887, 176.*)

Chloralkampfer zeigt nach van der Horst (ebendaselbst S. 179) eine sehr schöne Farbenreaction, wenn man denselben mit einer Spur Salzsäure und einigen Tropfen Pfeffermünzöl versetzt. Es tritt eine rothe Färbung ein, die beim Erwärmen allmählich in eine blau-violette übergeht. Verdünnt man dann mit Alkohol oder Aether, so ist die Flüssigkeit anfangs dunkelblau, wird nach einiger Zeit blaugrün, dann chlorophyll-grün und zeigt eine blutrothe Fluorescenz. (Auf die rothe Färbung des Chloralhydrats durch Pfeffermünzöl wurde schon früher von Jehn und Wasowicz hingewiesen.)

Zur Kenntniss des Antimonpentachlorids. — Vor Kurzem theilten R. Anschütz und N. P. Evans mit, dass sich $SbCl^5$ unter stark vermindertem Druck unzersetzt destilliren lässt. Sie versuchten, bei solch vermin-

dertem Druck die Bestimmung der Dampfdichte des Antimonpentachlorids, jedoch bis jetzt erfolglos. Dagegen fanden sie, dass das bei der Einwirkung von Wasser auf Antimonpentachlorid nach der Gleichung:

$$SbCl^5 + H^2O = SbCl^3O + 2HCl$$

angeblich entstehende Antimonoxychlorid sicher nicht entsteht, wenn man die beiden Substanzen in gleichen Molekülen auf einander einwirken lässt. Unter diesen Verhältnissen bildet sich die Verbindung $SbCl^5H^2O$, welche Verf. als Monohydrat des Antimonpentachlorids bezeichnen. Besonders glatt addirt sich das Wasser zum $SbCl^5$ bei Anwendung einer Chloroformlösung des letzteren. Aus der Cloroformlösung krystallisirt es in federförmig gruppirten Krystallen. — Es zerfliesst an der Luft zu einer klaren Flüssigkeit, die über Schwefelsäure allmählich in breiten Nadeln krystallinisch erstarrt zu einer Verbindung, welche noch näher untersucht werden muss.

Sehr leicht lässt sich auch das Tetrahydrat $SbCl^5, 4H^2O$ gewinnen, indem man zu im doppelten Volumen Chloroform gelöstem $SbCl^5$ unter guter Kühlung des Reactionsgefässes die berechnete Menge Wasser hinzutropfen lässt. Die Mischung blieb Anfangs flüssig und schied erst nach längerem Verweilen über Schwefelsäure im Exsiccator die Verbindung als harte krystallinische Masse aus.

Die Einwirkung von wasserfreier Oxalsäure auf in Cloroform gelöstes Antimonpentachlorid verläuft nach der Gleichung:

$$C^2H^2O^4 + 2SbCl^5 = C^2O^4Sb^2Cl^8 + 2HCl.$$

Die Constitution dieser Verbindung, welche in tafelförmigen Krystallen erhalten wurde, wird am besten durch die Formel $\begin{array}{l} COOSbCl^4 \\ | \\ COOSbCl^4 \end{array}$ erläutert, es ist demnach nach Oxalsäure $\begin{array}{l} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$, worin die beiden Wasserstoffatome durch die beiden einwerthigen Radicale $SbCl^4$ ersetzt sind.

Diese einfachen Versuche erschliessen das Verständniss für das grundverschiedene Verhalten des Antimon- und des Phosphorpentachlorids zu den Kohlenstoffverbindungen, die ausser Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten. $SbCl^5$ verbindet sich mit Wasser, PCl^5 zerlegt Wasser. $SbCl^5$ hat also keine Neigung Chlor gegen Sauerstoff umzutauschen, PCl^5 hat diese Neigung in sehr hohem Grade. (*Liebigs Ann. Chem. 239, 285.*) *C. J.*

Vom Auslande.

Die Phosphorescenz des Schwefelcalciums hängt nach Verneuil wesentlich ab von geringen Beimischungen anderer Substanzen, denn wenn man die bekannte Leuchtfarbe aus chemisch reinem Kalk mit 30 Procent Schwefel und 0,02 Procent Wismuthsubnitrat zusammenschmilzt, so ist die Leuchtkraft des Products nicht entfernt so stark, wie bei der Verwendung gebrannter Muschelschalen. Letztere enthalten neben Calciumcarbonat 0,99 Procent Natriumcarbonat, 0,06 Procent Natriumchlorid und Spuren von Kieselsäure, Magnesia, Phosphorsäure und organischen Stoffen. Wenn gleich auch die letztgenannten Verbindungen nicht ohne jede Bedeutung sein mögen, so ist doch durch das Experiment erwiesen, dass jener Gehalt an Chlornatrium und Natriumcarbonat hauptsächlich als eine Bedingung der Leuchtkraft zu betrachten ist, denn es genügt, diese beiden Verbindungen in dem bezeichneten Verhältniss dem reinen Calciumcarbonat gewissermaassen als Flussmittel beizumengen, um beim nachherigen Schmelzen mit Schwefel und Wismutsalz ein Schwefelcalcium zu erhalten, dessen blaue Fluorescenz der des aus Muscheln gewonnenen Präparats kaum nachsteht. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 432.*)

Die Reduction von Silbernitrat durch Metalle erfolgt in verdünnter Lösung öfters unter besonderen begleitenden Vorgängen. In solchen Fällen

wird keineswegs Aequivalent gegen Aequivalent ausgeschieden, sondern weniger Silber reducirt, als dem in Lösung gehenden anderen Metall entspricht. So fand Senderens, dass zur vollständigen Ausfällung von 1 Aeq. Silber 2 Aeq. Blei nothwendig sind. Es rührt dieses daher, dass sich ein zweibasisches Bleinitrosonitrat bildet, welches sich theilweise unter Gelbfärbung der Flüssigkeit in dieser löst, theilweise mit dem reducirten Silber sich absetzt. Auch diese basische Bleiverbindung wird weiterhin wieder zersetzt unter Bildung eines dreibasischen Bleinitrits und es kommt somit erst dann zum Stillstand jeder Reaction, wenn 3 Aeq. Blei auf 1 Aeq. Silbernitrat verbraucht worden sind. Aehnlich wie Blei wirken auf dieses Silbersalz und seine Säure auch Zink, Eisen, Cadmium, Zinn, Antimon und Aluminium. Auch hier findet während der Ausscheidung des metallischen Silbers gleichzeitig eine Reduction der damit verbunden gewesenen Salpetersäure statt. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 433.*)

Die Löslichkeit der Sulfate wird durch Schwefelsäure häufig beeinträchtigt. Es scheint, dass einzelne Verbindungen nicht fähig sind, sich mit Schwefelsäure zu sauren Salzen zu vereinigen. Bringt man zu der gesättigten wässerigen Lösung solcher Sulfate, zu denen das Calciumsulfat und Kupfersulfat gehören, Schwefelsäure, so findet eine partielle Fällung derselben statt. Die näheren Untersuchungen von Engel deuten darauf hin, dass die Schwefelsäure im Stande ist, etwa zwölf Aequivalenten Wasser die Fähigkeit zu rauben, als Lösungsmittel für jene Sulfate zu dienen. Es ist diese Beobachtung um so auffallender, als man weder in den thermischen Erscheinungen noch sonst irgendwie einen Anhaltspunkt für die Existenz eines Schwefelsäurehydrates von der Zusammensetzung $SO^4H^2 + 12H^2O$ besitzt. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 435.*)

Silicium im Gusseisen spielt eine für die Technik hochwichtige Rolle. Die Giessereien verwenden gewöhnlich den sogenannten grauen Guss, ein Gusseisen, dessen Kohlenstoff nur zu einem Theil als gebundener oder gelöster, zu einem anderen Theile als Graphit vorhanden ist. So leicht es schon bisher war, durch rasches Abkühlen des geschmolzenen Metalls den grauen Guss in weissen Guss, also den Rest des graphitischen Kohlenstoffs in gelösten, gebundenen überzuführen, so war man doch der umgekehrten Operation nicht ganz mächtig, und auch sie ist praktisch wichtig, weil ein zu weiss gerathener Guss sich nicht so gut zum Formen und noch weniger zum Bearbeiten mit Werkzeugen eignet.

Gautier hat nun gefunden, dass man letzteren Zweck, die Ueberführung von weissem in grauen Guss vollständig in der Hand hat mittelst einer von ihm Ferrosilicium genannten Composition, welche in 100 Th. neben dem Hauptbestandtheil Eisen noch 0,59 Th. verbundenen Kohlenstoff, 1,12 Th. Graphit, 9,80 Th. Silicium, 1,95 Th. Mangan, 0,21 Th. Phosphor und 0,04 Th. Schwefel enthält. Man schmilzt den weissen Guss mit soviel dieser Composition zusammen, dass die Mischung mindestens 2 Procent Silicium enthält, und erzielt so einen grauen Guss von bester Qualität. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 438.*)

Siliciumwasserstoff, dieses an der Luft selbstentzündliche Gas kann in einer zu Demonstrationszwecken ausreichenden Menge nach Mermet auf folgende einfache Weise erhalten werden.

Man bringt in eine unten zugeschmolzene 4—5 mm weite und 5—6 cm lange Glasröhre einen etwa 2 cm langen und mehrfach zusammengefalteten Streifen Magnesiumband und erhitzt über der Bunsenflamme. In wenigen Augenblicken ist Glas und Magnesium rothglühend, letzteres reducirt bei dieser Temperatur die Kieselsäure des Glases und es entsteht am Boden der Röhre ein etwa centimeterhoher Ueberzug von schwarzem Magnesiumsilicat. Letzteres sowohl als auch das überschüssige Magnesium werden, wenn in die fast erkaltete Röhre einige Tropfen Salzsäure gebracht werden, von die-

ser heftig angegriffen und es entwickeln sich zahlreiche Gasblasen, welche an der Luft sofort unter eigenthümlichem Knistern und Verbreitung weisser Nebel verbrennen, wobei oft ein hübscher Strahlenkranz von glühender Kieselsäure wahrgenommen wird.

Will man in etwas grösserem Maassstabe operiren, so benutzt man statt der Glasröhre einen stählernen Fingerhut, an dem man einen Drahtgriff befestigt, und welchen man mit einer Mischung von Kieselsäure oder Glaspulver und pulverförmigem Magnesium beschickt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 571.*)

Kaliumferrat lässt sich ohne allzu grosse Umstände in wässriger Lösung erhalten, wenn man nach Mermet einen halben Cubikcentimeter Ferrichloridflüssigkeit mit einem Ueberschusse von Kalilauge mischt, dem erkalteten Gemenge von Ferrihydroxyd mit Chlorkaliumlösung eine Messerspitze Chlorkalkpulver und ein kleines Stückchen Aetzkali zusetzt, ganz wenig erwärmt und die Mischung nun in einen mit Asbestpfropf versehenen Trichter bringt. Man erhält dann ein durch aufgelöstes Kaliumferrat violettroth gefärbtes Filtrat.

Wird diese Lösung von Kaliumferrat mit Wasser verdünnt und Salzsäure zugegeben, so verräth sich die eintretende Zersetzung des Ferrats sofort durch den Umschlag der Farbe in Hellgelb, während gleichzeitig kleine Bläschen von Sauerstoffgas auftreten.

Letzteres Gas tritt auch auf, wenn man das beim Vermischen von Eisenchloridliquor mit Kalilauge entstehende Ferrihydroxydmagma in der Hitze mit Chlorkalk behandelt, denn in diesem Falle kommt es nicht zur Bildung von Kaliumferrat, sondern zur reichlichen Sauerstoffentwicklung. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 573.*)

Die Bildung von Manganiten erfolgt nach Rousseau unter gewissen Umständen beim Erhitzen der Permanganate. Während Kaliumpermanganat kurze Zeit auf 240° erhitzt sich unter Entwicklung von Sauerstoff in Kaliummanganat und Manganhyperoxyd zersetzt, so wirkt letzteres bei verlängerter Dauer der Erhitzung seinerseits wieder auf das Kaliummanganat und es entsteht ein schwarzbraunes, aus mikroskopischen Krystallen, welche zu voluminösen Massen zusammengeballt sind, bestehendes Pulver. Dasselbe reagirt stark alkalisch und zieht an der Luft in 48 Stunden über 30 Procent Feuchtigkeit an. Damit ist schon bewiesen, dass dieser Glührückstand vor seinem Auswaschen freies Kali enthält, welches beim fortgesetzten Glühen unter Luftabschluss sich abgespalten hat. Hand in Hand mit letzterem Vorgang geht die Bildung von Kaliumpolymanganit, welches als Product der Einwirkung von anfänglich entstandenem Manganhyperoxyd auf Kaliumoxyd zu betrachten ist. Dieses aber entsteht selbst nach der Gleichung: $MnO^2 + 3K^2MnO^4 = 2KMnO^4 + 2MnO^2 + 2K^2O$. Wie man sieht, findet bei dem Erhitzen des Permanganates eine Reihe interessanter Processe und Reactionen statt. (*Ac. d. sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 576.*)

Die Alkalivanadate waren bislang nichts weniger als gut bekannte Verbindungen. Ditte hat den Versuch gemacht, die Kenntniss dieser Körper zu erweitern und zu diesem Behuf zunächst die Kaliumverbindungen der Vanadinsäure studirt. Er erhielt:

K^2O, V^2O^5 durch gleichzeitiges Lösen gleicher Aequivalente beider Componenten in Wasser und konnte je nach den äusseren Bedingungen Krystalle mit $2^1/_2$ und mit 6 Aeq. Wasser gewinnen.

$K^2O, 2V^2O^5$ wird erhalten durch Versetzen einer auf 60° erhitzten Lösung von Kaliumcarbonat mit überschüssiger Vanadinsäure, wo dann beim Erkalten granatrothe Platten mit 10 Aeq. Wasser auskrystallisiren. Aus der mit Essigsäure versetzten Mutterlauge scheidet sich

$2K^2O, 3V^2O^5$ in orangegelben Blättchen mit 6 Aeq. Wasser ab. Löst man Vanadinsäure in überschüssigem Kaliumcarbonat, setzt sofort eine grosse Menge Essigsäure zu und erwärmt auf 70°, so krystallisirt

$K^2O, 3V^2O^5$ in kleineren und grösseren rothen Säulen, welche im Wassergehalt verschieden sind. Werden endlich 2 und 3 Aeq. Kalihydrat mit 1 Aeq. Vanadinsäure zusammen gelöst, so krystallisiren beim Einengen

$2K^2O, V^2O^5$ und $3K^2O, V^2O^5$ als farblose Körper, während ein weiterer Ueberschuss von Kalihydrat zur Bildung von

$4K^2O, V^2O^5$ führt, welches durch Alkohol vom freien Kalihydrat befreit als weisse Nadeln mit 2 Aeq. Wasser erhalten wird. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 578.*)

Zur Diastasewirkung macht Bourquelot einige sehr interessante Mittheilungen. Als bekannt wird vorausgesetzt, dass bei der Einwirkung von Diastase auf Amylum die Dinge in der Weise verlaufen, dass zunächst aus dem vielmal die Gruppe $C^{12}H^{20}O^{10}$ enthaltenden Amylummolekül ein Maltosemolekül neben einem Molekül Dextrin entsteht, dessen Molekül um 1 mal die Gruppe $C^{12}H^{20}O^{10}$ ärmer ist, als das ursprüngliche Amylummolekül. Derselbe Vorgang wiederholt sich an diesem ersten entstandenen Dextrinmolekül, so dass eine fortwährende Abspaltung von Maltose neben fortgesetzter Vereinfachung des Dextrinmoleküls stattfindet, bis zu einem Punkt, wo letzteres durch die Diastase nicht weiter beeinflusst wird, sondern diese Hydratation ihr Ende erreicht. Der Fortschritt dieses Processes kann an jeder Stelle controlirt werden, sowohl durch die sich allmählich vergrössernde reducirende Wirkung der Flüssigkeit auf Kupferlösung, als auch durch die mit Jodlösung eintretende Färbung, welche anfänglich blau, schrittweise violett, roth und gelb wird. Der Versuch mit alkalischer Kupfertartratlösung hat gezeigt, dass höchstens 52 Procent derjenigen Zuckermenge durch Diastasewirkung aus dem Stärkemehl entstehen, welche letzteres bei vollständiger Umwandlung in Glycose liefern müsste.

Eine weitere Abschwächung der Diastasewirkung tritt ein, wenn die Diastaselösung auf erhöhte Temperatur gebracht, z. B. 12 Stunden hindurch vor ihrer Vermischung mit der Stärke auf 68° erhitzt wurde. In diesem Falle kann selbst eine dreitägige Digestion anstatt jenes Maximums von 52 Procent nur 28 Procent Maltose liefern. Eine Vermehrung der Diastasemenge vermag hieran so wenig etwas zu ändern, als eine Erhöhung des Amylumgehaltes des benutzten verdünnten Stärkekleisters. Das Merkwürdigste an der Sache aber ist, dass die Zeit, welche zur Bildung jener 28 % Maltose erforderlich ist, genau dieselbe bleibt, ob man nun gewöhnliche hochactive oder durch Erwärmen ihrer Lösung abgeschwächte Diastase verwendet. Es hat also keine Verlangsamung der Diastasewirkung stattgefunden, sondern vielmehr ein Näherrücken ihrer Grenze. Mit anderen Worten, die successive Degradation des Dextrinmoleküls unter Maltoseabspaltung kann von einer durch Erwärmen geschwächten Diastaselösung nicht mehr soweit getrieben werden. Allerdings bliebe noch die Möglichkeit bestehen, dass die Diastase mehrere Fermentarten enthielte, welche bei verschieden hohen Temperaturen ihre Activität verlieren könnten. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XV, p. 403.*)

Ueber Strophantus hispidus berichtet Soubeiran an der Hand einer Abhandlung von Fontaine. Hiernach ist diese, von den Eingeborenen der afrikanischen Tropen zum Vergiften ihrer Pfeile benutzte Pflanze ein dort einheimischer, milchsaftführender Schlingstrauch, dessen Stamm an der Basis einen Durchmesser von 4—5 cm besitzt und mit einer dunkelgrauen, weissgefleckten, längsrunzeligen Rinde versehen ist. Die Blätter sind gegenständig, kurzgestielt, ganzrandig, dick und glatt. Die Blüthezeit fällt in den December, die im Juni reifenden Früchte bilden spindelförmige, gegen 20 cm lange Hülsen, welche zahlreiche, in der Form den Melonenkernen ähnliche, aber gelblichbraune und weissbehaarte Samen mit gewaltigem Pappus ent-

halten. Die nach Europa gelangenden Früchte sind ihrer äusseren Theile bis auf die äusserste Schicht des weichen Parenchyms beraubt, welche von reichlichen Holzfasern durchzogen ist. Die Samenhülle ist einfach und umschliesst den in einem ölreichen Eiweiss liegenden Keimling.

Wird das Pericarpium mit angesäuertem Alkohol macerirt, so erhält man neben fettem Oel eine grau gefärbte Substanz, dagegen liefern die zerkleinerten Samen bei gleicher Behandlung das krystallisirte Strophanthin, welches das wirksame Princip der Droge ist und durch verdünnte Schwefelsäure in Strophanthidin und Glykose gespalten wird. Aus dem Pappus wird in ähnlicher Weise das alkaloïdartige Ineïn gewonnen, welches keine erhebliche physiologische Wirkung hat. Die angestellten physiologischen Versuche ergeben, dass das Strophanthin in erster Reihe auf den Herzmuskel paralysirend wirkt und überhaupt Contraction aller gestreiften Muskeln veranlasst. Zu therapeutischen Zwecken dient neben dem Strophanthin die weingeistige Tinctur der vom Pappus und Pericarp befreiten Samen. Die Strophanthuswirkung wird durch diejenige von Adansonia digitata aufgehoben. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 593.*)

Als **Sudankaffee** bezeichnet man die Frucht von Parkia biglobosa, deren Mark und Samen von den Völkern des äquatorialen Afrika als Genussmittel hochgeschätzt sind. Das Mark wird entweder so wie es ist verzehrt, oder mit Wasser verdünnt zur Herstellung eines gegohrenen Getränkes verwendet, während man aus den Samen einen Aufguss in der Art unseres Kaffee's bereitet oder sie nach vorausgegangener Gährung zu einem vielgebrauchten volksthümlichen Gewürz gestaltet, welches bei gekochtem Reis, sowie bei Fleischspeisen als Zuthat dient.

Der oben genannte Baum, bis zu 15 m hoch werdend, zeichnet sich durch elegant gefiederte graugrüne Blätter und einen kugelförmigen, scharlachrothen Blüthenstand aus. Die auf dem keulenförmigen Fruchtboden sitzenden Kapseln sind 35 cm lang und 2,5 cm breit, chocoladebraun, glatt, schwach gebogen und werden von den Eingeborenen zum Vergiften der Fische benutzt. Ein gelbes Fruchtmark füllt sie vollständig aus und in ihm liegen einzeln eingebettet und je von einer doppelten Fruchtmarkhülle umgeben die glänzend braunen, harten, 10 mm langen, 8 mm breiten und 5 mm dicken ovalen Samen, deren convexe und in der Mitte kugelig aufgetriebene Breitseiten den Artennamen des Baumes veranlasst haben.

Die chemische Untersuchung von Fruchtmark und Samen ergab die folgenden Bestandtheile:

Das Mark giebt ab aus 100 Theilen an:

Petroläther	0,538	Fett.
Alkohol	39,250	Glykose,
	15,65	Invertzucker,
	2,60	Farbstoff und freie Säuren,
	1,30	Fett,
Wasser	3,25	Albuminkörper,
	20,045	Gummi,
	3,805	Salze,
ungelöst im Rückstand .	1,734	Albuminkörper,
	4,016	Cellulose,
	5,809	Schleim,
	1,203	Salze.

Dagegen ergaben 100 Theile der Samen bei Behandlung mit:

Petroläther	18,500	Fett, festes,
Alkohol	6,183	nicht reducirender Zucker,
	5,510	nicht bestimmte andere Stoffe,
	2,645	Fett,
	2,264	Salze,

kochendem Wasser . .	10,272 Gummi, 2,202 Albuminkörper, 2,264 Salze,
verdünnter Schwefelsäure	1,227 Albuminkörper, 3,752 Cellulose, 0,305 Salze,
Differenz (unlöslich) . .	21,197 Albuminkörper, 20,978 Cellulose, 1,310 Salze.

(*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 601.*)

Das Anemonin, eine vor vierzig Jahren von Heyer aus verschiedenen Anemonearten isolirte, neutrale, stickstofffreie Substanz, ist inzwischen nicht weiter untersucht worden. Hanriot hat neuerdings einige hundert Kilogramm Anemone Pulsatilla im Dampfstrom destillirt, bis das Uebergehende sich mit Kali nicht mehr gelb färbte, worauf das Gesammtdestillat rectificirt und die ersten 35 Liter in einem Keller einige Monate hindurch der Ruhe überlassen wurden. Das dabei abgeschiedene rohe Anemonin wurde durch Umkrystallisation aus Weingeist und dann aus Benzin gereinigt, in feinen Nadeln erhalten, welche nach der Formel $C^{15}H^{24}O^{6}$ zusammengesetzt waren, bei 156° schmolzen und sich bei 270° zersetzten. Mit Zinkstaub oder Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr erhitzt, liefert das Anemonin eine geringe Menge eines gegen 150° flüchtigen Kohlenwasserstoffes, welcher ein Cumen oder ein Cymen zu sein scheint. Aus der Lösung des Anemonins in Chloroform wird durch Bromzusatz nach einiger Zeit krystallinisches, aus heissem Benzin sich in Octaëdern abscheidendes Bromanemonin erhalten, welches seinerseits in saurer Lösung mit nascirendem Wasserstoff behandelt zu Hydroanemonin, einer in grossen, farblosen, bei 78° schmelzenden und bei 211° unzersetzt flüchtigen, Tafeln krystallisirenden Verbindung reducirt wird. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 36.*)

Der Wassergehalt des Natriumarseniats des Handels ist, wie Lescoeur fand, ein sehr schwankender, und zwar bewegte sich derselbe bei 10 untersuchten, trockenen und wohlkrystallisirten, aus verschiedenen Chemikalienhandlungen bezogenen Proben zwischen 42,6 und 57,4 Procent, während das von dem französischen Codex gewünschte Salz 15 Aequivalente, also dem entsprechend 40,8 Procent Wasser enthalten soll. Von den drei existirenden Hydraten von Natriumarseniat hält dieses die Mitte zwischen den beiden anderen und ist luftbeständig, indem es weder verwittert, noch zerfliesst, wenn keine aussergewöhnlichen Feuchtigkeitsverhältnisse in der umgebenden Luft vorhanden sind. Bei einer über 23° liegenden Temperatur krystallisirt, besitzt das Salz stets den normalen Wassergehalt, nimmt jedoch bei niederen Temperaturen sowohl aus einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre als auch aus der Mutterlauge noch weitere Wassermengen auf, enthält also dann neben dem gewollten Hydrate noch wechselnde Antheile eines anderen wasserreicheren. Angesichts der starken Wirkung dieses Präparates scheint es angezeigt, für einen stets gleichen Wassergehalt dadurch zu sorgen, dass man die Krystalle zu einem feinen Pulver zerreibt und dieses in dünner Schicht an trockener Luft ausbreitet, wobei alles überschüssige Wasser weggeht. (*Journ. de Pharmac. et de Chim. 1887, T. XV, p. 625.*)

Volumetrische Säurebestimmung mittelst Barytwasser ist nach Villiers durchaus unthunlich, wenn gleichzeitig Binatriumphosphat oder ein ähnliches Phosphat zugegen ist, da in solchem Falle ein Doppelphosphat von Baryum und Natrium oder dem Vertreter des letzteren entsteht. Aus gleichen Ursachen kann man gerade so wenig Phosphorsäure bei Anwesenheit von Alkalisalzen mit Barytwasser titriren. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 627.*)

Der qualitative Nachweis der Sulfite begegnet bekanntlich gewissen Schwierigkeiten, wenn gleichzeitig Sulfate und Hyposulfite zugegen sind, weshalb Villiers folgendes auf den vorauszuschickenden Erwägungen beruhende Verfahren empfiehlt.

Wird die Lösung eines neutralen Alkalisulfits mit Chlorbaryum behandelt, so erhält man durch Doppelzersetzung ausfallendes neutrales Baryumsulfit und Chloralkalimetall in Lösung, so dass die ursprünglich alkalische Flüssigkeit gegen Lackmus indifferent geworden ist. Eine in gleicher Weise behandelte Lösung eines Bisulfits liefert neben den genannten Producten freie Schwefligsäure, also eine Flüssigkeit von saurer Reaction. Eine Mischung von Sulfit und Bisulfit, welche stets ausgesprochen alkalisch reagirt, wird also nach dem Zusatz von Chlorbaryum stets eine saure, freie Schwefligsäure enthaltende Flüssigkeit geben.

Wenn somit eine Flüssigkeit vorliegt, welche neben den Sulfiten, deren Nachweis man führen will, gleichzeitig Hyposulfite enthält, welche ja auch wie jene, mit Säuren behandelt, Schwefligsäure entwickeln, so braucht man nur unter ängstlicher Vermeidung eines jeden Säureüberschusses genau mit Salzsäure zu neutralisiren, falls überhaupt Alkalinität vorhanden ist, und dann mit Baryumchlorid zu fällen. Ist ein Sulfit zugegen gewesen, so wird jetzt saure Reaction durch freigewordene Schwefligsäure entstanden sein. Die letztere erhält man bei der Destillation und kann sie ausserdem auch nach der Filtration und Behandlung mit Jodkalium in der Flüssigkeit selbst in der Form von Schwefelsäure nachweisen, also die Destillation umgehen. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 627.*)

Die Abgabe von Ammoniak seitens der Ackererde, welche an und für sich längst erwiesen und eine Folge der langsamen Zersetzung der darin vorhandenen Ammoniak- und Amidoverbindungen unter dem Einflusse verschiedener chemischer und physiologischer Vorgänge ist, wurde von Berthelot und André in der Richtung studirt, ob ein bestimmter Zusammenhang zwischen der Menge des durch einen mit Pflanzenwuchs bedeckten Boden abgegebenen Ammoniaks und dem Gehalte der darüber befindlichen freien Atmosphäre an diesem Gase vorhanden und nachweisbar sei. Die betreffenden Versuche wurden mittelst verdünnter Schwefelsäure angestellt, welche in flachen Schalen von gleichem Durchmesser über einer Rasenfläche aufgestellt und das einemal durch eine übergestülpte Glocke von der freien Atmosphäre getrennt, das anderemal ihr preisgegeben wurde. Da stellte sich denn bei dem nach einigen Tagen bis Wochen vorgenommenen Titriren der frei gebliebenen Säure auf das Unzweifelhafteste heraus, dass jener vermuthete Zusammenhang in keiner Weise vorhanden, sondern völlige Unabhängigkeit der Ammoniakabgabe durch die Pflanzenerde von der Tension jenes Gases in der Luft vorhanden ist. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 25.*)

Die Bestimmung der Phosphorsäure mit Urannitrat lässt Malot in einer neuen Weise ausführen, welche darauf beruht, dass Uranoxyd mit dem Cochenillefarbstoff eine grüne Lackfarbe bildet. Die vorbereitenden Arbeiten bestehen in Lösung der betreffenden Phosphate in Salzsäure, Fällung der Phosphorsäure mittelst Magnesiumcitrat in ammoniakalischer Lösung und Aufnahme des Ammonium-Magnesiumphosphats in verdünnter Salpetersäure. Der so erhaltenen Lösung setzt man einige Tropfen eines heiss bereiteten wässerigen Cochenilleauszugs, hierauf etwas Ammon bis zur Violettfärbung und schliesslich so viel Salpetersäure zu, dass jene Färbung gerade wieder verschwindet. Zu der auf 100° erhitzten Flüssigkeit bringt man jetzt 5 ccm einer sauren Lösung von Natriumacetat und lässt dann aus der Bürette so lange tropfenweise von einer titrirten Urannitratlösung zufliessen, bis die durch jeden einfallenden Tropfen hervorgerufene blaugrüne Färbung beim Umrühren nicht mehr verschwindet und beim Zusatze eines weiteren Tropfens Uranlösung sich nicht mehr verändert. In diesem Moment ist die Fällung

der Phosphorsäure vollendet und man hat nicht mehr nöthig, seine Zuflucht zu den umständlichen, zeitraubenden und die Genauigkeit beeinträchtigenden Tüpfelversuchen mit Ferrocyankalium zu nehmen. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 31.*) Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten, insbesondere den Nutzpflanzen, bearbeitet unter Mitwirkung zahlreicher hervorragender Fachgelehrten von Prof. A. Engler und Prof. K. Prantl. Leipzig. Verlag von Wilh. Engelmann. 1887.

Vorliegen die 7. und 8. Lieferung. Die erstere behandelt ausschliesslich die Gramineae, Verf. E. Hackel in St. Pölten.

Nach Angabe der wichtigsten hierauf bezüglichen Literatur werden die charakteristischen Merkmale der Familie aufgeführt, darauf folgt eine eingehende Beschreibung der einzelnen Vegetationsorgane — Halm, Blätter, Blüthenstände und Blüthenverhältnisse, Bestäubung, Frucht und Samen —, und eine Besprechung über ihre geographische Verbreitung. Nach kurzer Bemerkung bezüglich ihrer verwandtschaftlichen Beziehungen geht Verfasser über zur Eintheilung der Familie in die XIII Hauptgattungen: I. Maydeae, II. Andropogoneae, III. Zoisicae, IV. Tristegineae, V. Paniceae, VI. Oryzeae, VII. Phalarideae, VIII. Agrostideae, IX. Aveneae, X. Festuceae, XI. Chlorideae, XII. Hordeae, XIII. Bambuseae, unter Angabe deren Charaktere. Hierauf werden dieselben der Reihe nach ausführlich besprochen, in gleicher Weise deren Gliederung in Untergattungen, event. in weitere Sectionen eingehend erörtert. Bei den Gattungen wird überall die Zahl der ihr angehörenden Arten und auch das Vaterland derselben, resp. Verbreitung angegeben und über Verwendung, Kultur etc. Mittheilung gemacht. Das Heft schliesst mit der Untergattung Alopecurus (Agrostideae) ab.

Die 8. Lieferung bringt die Fortsetzung von den Coniferen (nach Eichler), die mit der Gattung Taxus L. abschliessen. Als Anhang sind noch eine Anzahl ausgestorbener Coniferen beigefügt, deren Stellung noch nicht in zufriedenstellender Weise geordnet ist. S. 116—127 werden die den Coniferen nahestehenden Gnetaceae (nach Eichler), welche nur die drei Gattungen Ephedra L., Gnetum L. und Welwitschia Hook. f. umfassten, beschrieben, über Merkmale, anatomische Verhältnisse etc. in derselben eingehenden Weise berichtet und durch Beifügung von 17 Figuren und 47 Einzelbildern das Verständniss wesentlich erleichtert. S. 128 folgen dann die Angiospermae (von A. Engler). Die Abhandlung beginnt mit einer Erläuterung ihrer Blüthen- und Fortpflanzungsverhältnisse, unterstützt durch Vorführung charakteristischer Typen in zahlreichen Abbildungen. Zunächst wird hier I. der Begriff der Blüthe erörtert, darauf folgt unter II. die Blüthenhülle als Ganzes, III. die Blüthenachse, IV. die Stellungsverhältnisse der Blätter in der Blüthe, V. der Kelch, VI. die Blumenkrone (Corolla), VII. die Staubblätter und das Androceum (Gesammtheit der Staubblätter einer Blüthe). Mit der Besprechung der Verzweigung der letzteren schliesst diese Lieferung ab. — Alles, was bei Empfehlung der vorhergehenden Lieferungen rühmend hervorgehoben, gilt auch von den beiden vorliegenden; der Reichthum des Gebotenen überaus gross.

Jena. *Bertram.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. September.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 17. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 17.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

C. Bücherschau.

Ausgegeben den 16. September.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaction (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mittheilungen an die Archiv-Verwaltung (Med.-Ass. Pusch in Dessau) einzusenden.

Im Selbstverlage des Vereins. — In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.

Anzeigen.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 17. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Prüfung des käuflichen schwefelsauren Chinins III.

Von Dr. G. Kerner und Dr. A. Weller.

Ueber anderweitig vorgeschlagene Prüfungsmethoden.

Im vorigen Abschnitte[1] hatten wir unsere Vorschläge betreffs der Ammoniakprobe mitgetheilt, es erübrigt uns nun noch einige andere, namentlich neuerdings empfohlene Methoden näher zu betrachten.

1) **Kremels Methode**[2] beruht bekanntlich auf derselben Grundlage wie die officinelle Ammoniakprobe, d. h. sie verfährt genau wie diese zur Herstellung des cinchonidinhaltigen wässerigen Auszugs und ist in Folge dessen keine organische, — die latent gebundenen Nebenalkaloïde berücksichtigende Modification. Es liegt überdies gar kein Grund vor, durch etwas Anderes das Ammoniak zu ersetzen, das sehr scharfe und sichere Resultate giebt und jedenfalls der von Kremel verwendeten Kalilauge zur Bestimmung der in den Auszug übergegangenen Alkaloïde weit überlegen ist. Wir gehen darum auf diese Methode nicht näher ein, sondern brauchen lediglich auf die Kritiken von Vulpius,[3] Jungfleisch[4] und Hesse[5] zu verweisen, in welchen die zahlreichen Fehlerquellen klar dargelegt sind.

2) **Aetherprobe.** Die Hesse'sche Aetherprobe basirt ebenfalls auf demselben Princip wie die Ammoniakprobe, nur wendet sie statt des Ammoniaks Aether zum Nachweise des Cinchonidins an. Von allen sonstwie in Gebrauch gekommenen Aetherproben dürfte sie in Bezug auf Ausführung und Einfachheit des Verfahrens immer-

1) Archiv d. Pharm. 1887. Bd. 25. Heft 16.
2) Pharmaceut. Post. 1886, October.
3) Pharm. Centralhalle. 1886, Nr. 45, p. 553.
4) Journ. de Pharm. et de Chim. [5] T. XV. p. 13.
5) Pharm. Zeit. 1887, Nr. 37.

hin noch die beste sein. Ihre Empfindlichkeit für latent gebundenes Cinchonidin kann durch Anwendung von heissem Wasser u. s. w. erhöht werden, ist jedoch auch dann nicht grösser, als diejenige der, wie oben angegeben, modificirten Ammoniakprobe; und namentlich beim Nachweise kleinerer Cinchonidinmengen ist die Zeitdauer, welche bis zum Erscheinen der Krystalle verstreicht, eine grössere und, je nach der Aetherqualität, zu sehr wechselnde, als es beim Anstellen von officinellen Proben opportun erscheint. Der Aether gestattet ferner den Nachweis der verschiedenen Nebenalkaloïde nicht in gleichem Maasse, da die Löslichkeit derselben sehr variirt. Das aus ätherischer Lösung überhaupt nicht krystallisirende Hydrochinin ist mittelst der Aethermethode gar nicht aufzufinden; ein damit gemengtes Chininsulfat verhält sich bei der Prüfung genau wie ein reines Sulfat, der einzige Unterschied besteht darin, dass das durch Ammoniak abgeschiedene Alkaloïd sich im Aether beim Umschütteln wesentlich langsamer löst und die Flüssigkeit schwieriger klar wird, als wenn man es mit reinem Chinin zu thun hat.

Der Hauptgrund aber, warum die Probe sich für eine officinelle Anwendung nicht eignet, liegt in der wechselnden Beschaffenheit des im Handel vorkommenden Aethers,[1] — der Ausfall der Prüfungen kann hierdurch unter Umständen ganz illusorisch gemacht werden.

Bezüglich der Beurtheilung der Schäfer'schen Modification[2] der Probe von Hesse müssen wir auf die jüngste Abhandlung des Letzteren[3] verweisen.

Für die anderen Aetherproben, auf die wir nicht näher eingehen, gelten die oben angedeuteten Unzuträglichkeiten in noch höherem Grade.

3) **Chromatprobe.** Sämmtlichen seither besprochenen Methoden dient in erster Linie die Löslichkeitsdifferenz der neutralen Sulfate von Chinin und Cinchonidin zur Grundlage, man hat indes-

1) Der Eine von uns hat bereits früher dies hervorgehoben, da officineller Aether zulässig ist, wenn er nicht mehr als 10 Proc. an Wasser abgiebt, und diese Procente im Alkoholgehalte sehr verschieden sein können und es thatsächlich auch sind. Eine Anzahl von sonstigen physikalischen Gründen und Inconvenienzen machen ausserdem die Aetherbenutzung für eine maassgebende Probe ungeeignet und unzuverlässig; es gilt das natürlich für jede Methode, welche dieses Reagens beansprucht.

2) Archiv der Pharm. (3) 1886, Bd. 24, p. 846.

3) Pharm. Zeitung, 1887, Nr. 37.

sen auch die Löslichkeitsunterschiede anderer neutralen Salze, namentlich der Chromate und Oxalate zu demselben Zwecke herangezogen.

Die bekannte, schon 1862 von André[1] hervorgehobene Schwerlöslichkeit des Chininchromats gegenüber den chromsauren Salzen der übrigen Chinaalkaloïde wurde im vorigen Jahre von de Vrij[2] zur qualitativen und quantitativen Bestimmung vornehmlich von Cinchonidin empfohlen.

Wir betrachten zunächst die qualitative Probe, wie sie neuerdings von de Vrij formulirt worden ist.[3] Danach löst man 2 g Chininsulfat in 80 ccm kochendem Wasser, setzt 10 ccm einer Lösung von neutralem Kaliumchromat (1 : 20) zu, lässt 2 Stunden bei 15° C. unter öfterem Umrühren stehen, filtrirt, fügt zum Filtrate Natronlauge und erhitzt zum Kochen. War das Sulfat rein, so soll die alkalische Flüssigkeit auch nach dem Erkalten klar bleiben, bei einem Gehalt von mehr als 1 Proc. Cinchonidin soll entweder schon beim Zusatz des Natrons, oder beim Kochen, oder erst beim Erkalten eine Ausscheidung oder Trübung eintreten.

Nach unseren Versuchen geht die Empfindlichkeit der Probe nur bis zu etwa 2 Proc. Cinchonidin,[4] wie folgende Zusammenstellung beweisen möge:

1. Normalchinin: nach dem Erkalten sehr geringer Niederschlag,
2. Chin. sulf. mit 2,1 Proc. Cinchonidinsulfat: genau wie 1,
3. - - - 3,2 - - beim Kochen sehr schwache Trübung, nach dem Erkalten etwas stärkerer Niederschlag,
4. Chin. sulf. mit 7,2 Proc. Cinchonidinsulfat: beim Kochen starke Trübung und Niederschlag,
5. Chin. sulf. mit 8,7 Proc. Cinchonidinsulfat: wie bei 4,
6. - - - 3,5 - Hydrochininsulfat: nach dem Erkalten sehr geringer Niederschlag.

Die Probe leidet namentlich an dem Uebelstand, dass auch bei reinem Chininsulfat meist, wenn nicht immer, ein geringer Niederschlag beim Erkalten des alkalischen Filtrats entsteht, und

1) Journ. de Pharm. 1862, p. 341.

2) Kinolog. Studien, Nr. 53, 54, 55 und 56.

3) Journ. de Pharm. et de Chim. (5) T. XV, p. 360. — Kinolog. Stud. Nr. 56.

4) Nach Hesse liegt die Empfindlichkeitsgrenze bei 0,3 Proc., Schäfer nimmt sie wie wir bei 2 Proc. an.

dass die Menge des gefällten Alkaloïds, wenn weniger als 2 — 2,5 Proc. Cinchonidin im Chininsulfat enthalten ist, nicht merkbar bedeutender ist, als bei reinem Chinin. Selbst bei 3,2 Proc. liess sich der Mehrgehalt erst durch directe Vergleichung mit dem im Filtrate von reinem schwefelsaurem Chinin entstandenen Niederschlag sicher constatiren. Kleinere Mengen Hydrochinin lassen sich nach der Methode gar nicht nachweisen, wir fanden dies wenigstes für einen Gehalt von 3,5 Proc., während Hesse[1] sogar 8 Proc. als nicht erkennbar bezeichnet, obgleich das Chromat dieses Alkaloïds weit löslicher ist als das Chininchromat.[2] Genannte Missstände beruhen darauf, dass die Chromate der beiden Alkaloïde, ähnlich wie bei den schwefelsauren Salzen der Fall, nur nicht ganz in dem hohen Grade, die Tendenz haben, mit dem chromsauren Chinin zusammenzukrystallisiren und sich dadurch dem Nachweis zu entziehen. Die Bedingungen hierfür sind bei dem gänzlichen Gelöstsein der Salze in kochendem Wasser vollkommen erfüllt.

Verschiedene bei der Methode einzuhaltende Vorsichtsmaassregeln sind theils von de Vrij selbst,[3] theils von anderen Forschern[4] hervorgehoben worden, auf deren Arbeiten wir verweisen.

Eine Modification der Probe rührt von Schlickum[5] her, sie lautet in ihrer neuesten, in der Real-Encyclopädie der gesammten Pharmacie, Bd. III, p. 61 mitgetheilten Fassung, wie folgt: 0,4 g Chininsulfat wird in 12 g siedendem Wasser gelöst, mit 0,12 g zerriebenem gelbem Kaliumchromat versetzt und zum Erkalten bei Seite gestellt; nach 3 bis 4 Stunden wird die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Chininchromat abfiltrirt und mit 1 — 2 Tropfen Natronlauge oder Ammoniak versetzt, wobei weder Trübung noch Ausscheidung von Flocken eintreten darf. Opalescenz oder Trübung verräth Nebenalkaloïde, und zwar Cinchonidin und Chinidin über 1 Proc., Cinchonin über $^1/_2$ Proc.

Diese Probe giebt die Menge der zuzusetzenden Natronlauge genau an und besitzt darin einen Vortheil vor der de Vrij'schen,

---

1) Pharm. Journ. and Transact. (3) 1887. Nr. 869, p. 665.

2) Bei 19° C. löst sich 1 Theil in 658,8 Theilen Wasser.

3) a. a. O. — Pharm. Weekblad v. 25. Oct. 1886.

4) Vulpius, Pharm. Centralhalle 1886, Nr. 45 u. 47; 1887, Nr. 4. — Hesse, Pharm. Journ. and Transact. (3) 1887, p. 585 u. 665.

5) Pharm. Zeitung, 1887, Nr. 3.

welche dies unbestimmt lässt und dadurch Unsicherheit veranlassen kann, da im Ueberschusse von Natronlauge die freien Basen, auch Chinin, weit schwerer löslich sind, als in schwach alkalischer Lösung. De Vrij hat bereits betont, dass das Kaliumchromat wirklich neutral auf Phenolphtaleïn reagiren soll; wir machen darauf nochmals aufmerksam, da die im Handel vorkommenden Chromate, namentlich die von schönem, hellgelben Aussehen, recht oft stark alkalische Reaction zeigen. Bei Verwendung eines solchen wurden die Nebenalkaloïde, deren chromsaure Salze ohnehin grosse Neigung zur Zersetzung zeigen, in freiem Zustande ausgefällt und mit dem Chininchromat zusammen niedergeschlagen werden.

Die Anwendung der Schlickum'schen Probe auf die schon oben benutzten Doppelsalze ergab die nachstehenden Resultate:

1. Normalchinin: nach zweistündigem Stehen Abscheidung kleiner Flöckchen,
2. Chininsulf. mit 2,1 Proc. Cinchonidinsulf.: wie 1,
3. - - 3,2 - - nach $^1/_2$ Stunde schwache Trübung, nach 1 Stunde deutlicher Niederschlag,
4. Chininsulf. mit 7,2 Proc. Cinchonidinsulf.: sofort Trübung und Niederschlag,
5. Chininsulf. mit 8,7 Proc. Cinchonidinsulf.: wie 4,
6. - - 3,5 - Hydrochininsulf.: genau wie 1.

Man kann also auch bei dieser Probe einen Gehalt von 2,0 bis 2,5 Proc. Cinchonidinsulfat als Grenze der Empfindlichkeit annehmen. Zu ähnlichen Zahlen gelangten de Vrij[1] und Vulpius[2], welche den Nachweis von 1 Proc. und selbst von 2 Proc. als zweifelhaft bezeichnen; — Hesse erhielt bei 2,7 Proc. erst nach einer Stunde einige Krystallabscheidungen.

Obigen Ausführungen gemäss können wir einen Vorzug der Chromatprobe vor der modificirten Ammoniakprobe in Bezug auf Empfindlichkeit und Einfachheit der Ausführung durchaus nicht erkennen und darum auch keinen Grund finden, die Letztere etwa durch Erstere als officinelle Probe zu ersetzen. —

Noch weniger können wir uns mit der Anwendung des Chromatverfahrens als quantitativer Methode einverstanden erklä-

---

1) Kinolog. Studien, Nr. 56.

2) Pharm. Centralhalle, 1887, Nr. 4.

ren. Die Art der Ausführung[1] setzen wir als bekannt voraus und erinnern zugleich an die Besprechungen der Methode durch Vulpius[2] und Hesse.[3]

Der Haupteinwand, welchen wir der qualitativen Probe machten, dass nämlich fast stets Cinchonidin in wechselnder Menge in das Chininchromat einkrystallisirt, kommt für die quantitative Bestimmung natürlich in weit höherem Grade in Betracht. De Vrij gab die Thatsache von Anfang an für grössere Mengen Cinchonidin zu, doch glaubte er, dass das Cinchonidin nicht als Chromat in dem Niederschlage enthalten sein könne, da dieses Salz sich über 40° C. zersetze; an einem andern Orte[4] erwähnt er indessen, dass bei Gegenwart von Chinin das Cinchonidinchromat möglicherweise beständiger sein könne, — und das scheint in der That so zu sein. Wir haben wiederholt aus völlig klar löslichem Chininchromat ganz beträchtliche Mengen Cinchonidin abgeschieden.

Noch leichter und schon bei ganz geringem Procentsatz krystallisirt das Hydrochinin in das Chininchromat ein.

Einige Beispiele mögen das Gesagte erläutern:

1) 5 g Chininsulfat, 7,2 Proc. Cinchonidinsulfat enthaltend, wurden genau nach de Vrij's Vorschrift in Chromat verwandelt und dieses nacheinander in das freie Alkaloïd und das Bisulfat übergeführt, aus der Mutterlauge des Letzteren wurde nach der Neutralisation abermals Chromat dargestellt. Die Mutterlauge dieses Chromats gab nun nach dem Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben einen fast völlig krystallinischen, natürlich noch etwas Chinin enthaltenden, aber zum grössten Theile aus Cinchonidin bestehenden Rückstand, der 0,090 g wog. Es war also ein ganz beträchtlicher Theil des im Sulfat enthaltenen Cinchonidins in die erste Chromatfällung übergegangen.

2) 5 g eines 3,5 Proc. Hydrochininsulfat enthaltenden Chininsulfats wurden wie oben behandelt, die aus dem Chromate abgeschiedenen Alkaloïde mittelst Kaliumpermanganat oxydirt und das vom gebildeten Mangansuperoxyd getrennte Filtrat mit Aether und

---

1) de Vrij, Kinolog. Studien, Nr. 53.

2) Pharm. Centralhalle, 1886, Nr. 45 u. 47.

3) Pharm. Journ. and Transact. (3) 1887, Nr. 865, p. 585; Nr. 869, p. 665. — Pharm. Zeitung, 1887, Nr. 37.

4) Kinolog. Studien, Nr. 54.

Ammoniak ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieben 0,120 g Hydrochinin, entsprechend 3,15 Proc. Sulfat. Hier war demnach fast die ganze Menge des vorhandenen Hydrochinins mit dem Chininchromat zusammen ausgefallen.

Eine weitere Unsicherheit der Methode erwächst aus dem Chiningehalte des aus der Chromatmutterlauge gefällten Cinchonidins. De Vrij[1] giebt denselben zu 21,2 Proc., Hesse[2] zu 13,6 Proc. an, das Letztere würde einer Verbindung von 1 Mol. Chinin mit 7 Mol. Cinchonidin entsprechen; es dürfte indessen doch fraglich sein, ob eine Constanz der Zusammensetzung dieses Niederschlags überhaupt angenommen werden kann.

Wir machen schliesslich noch darauf aufmerksam, dass nach dem Ausfällen des Cinchonidins durch Natronlauge ein kleiner, aber doch wägbarer Theil dieses Alkaloïdes (nebst etwas Chinin) in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt, wovon man sich durch Ausschütteln mit Aether leicht überzeugen kann. Diese Menge wird abhängig sein von dem Quantum Alkali, welches zu dem Filtrate hinzugesetzt wird; je stärker alkalisch man die Flüssigkeit macht, desto kleiner wird der Fehler sein.

De Vrij bestimmt nach seiner Methode nicht allein das Cinchonidin, sondern berechnet auch aus der Menge des erhaltenen Chromats, wieviel reines Chinin in dem untersuchten Sulfat enthalten ist. Man erhält indessen hierbei fast stets zu hohe Resultate,[3] was theilweise von dem oben erwähnten Einkrystallisiren des Cinchonidins, dann aber auch davon herrührt, dass, wie Hesse[4] zuerst gezeigt, das Chininchromat nicht wasserfrei, sondern mit 2 Molecülen Wasser krystallisirt, welche es erst nahe seiner Zersetzungstemperatur verliert und an der Luft sehr rasch wieder aufnimmt. Die aus der nicht völligen Unlöslichkeit des Chininchromats entspringende Correctur für das in die Mutterlauge übergehende Chinin berechnete de Vrij ursprünglich[5] zu 0,05 g, später[6] zu 0,0378 g für je 100 ccm der Flüssigkeit, indessen dürfte auch diese Zahl

1) Kinolog. Stud. Nr. 54.

2) Pharm. Journ. and Transact. (3) 1887, Nr. 869, p. 665.

3) Vgl. Vulpius, Pharm. Centralhalle, 1886, Nr. 47.

4) Pharm. Journ. and Transact. (3) 1887, Nr. 865, p. 585.

5) Kinol. Studien, Nr. 53.

6) Kinol. Studien, Nr. 55.

nicht immer zutreffen.[1] Nach unseren Versuchen scheint sie nämlich je nach dem verschiedenen Gehalt an Cinchonidin zu wechseln.

Die erwähnten Fehlerquellen der Methode lassen sich nun zum Theil zwar vermeiden oder deren Einfluss sich berechnen, nichtsdestoweniger dürfte das Verfahren der wechselnden, in das Chininchromat einkrystallisirenden Cinchonidinmengen halber sich zur exacten quantitativen Bestimmung nicht eignen;[2] — namentlich bei der Untersuchung des auch Hydrochinin enthaltenden Handelschininsulfats können genaue Resultate kaum damit erzielt werden.

4) **Oxalatmethode.** Auf der Thatsache, dass Chininoxalat fast unlöslich, das Cinchonidinsalz löslich ist in einer Auflösung von oxalsaurem Kali, beruht die neuerdings von Schäfer[3] veröffentlichte Oxalatprobe. Die Verwendung der Oxalsäure zur Trennung von Chinin und Cinchonidin ist keineswegs neu, sie ist ausser von Perret, Langbeck, Dwars u. a. namentlich von Shimoyama[4] einer sehr eingehenden und gründlichen Experimentaluntersuchung unterzogen worden und hat Letzterer bereits auf obiges Princip ausdrücklich aufmerksam gemacht.[5]

Schäfer will die Methode für qualitative und quantitative Zwecke benutzen. Nach seiner zweiten Vorschrift[6] soll man bei der qualitativen Prüfung folgendermaassen verfahren: Man löst 2 g des Chininsulfats in einem tarirten Kölbchen in 60 ccm destil-

---

1) Vulpius fand 0,015.

2) Dass die Methode sich zur quantitativen Bestimmung kleiner Cinchonidinmengen nicht eigne, darauf hat ja de Vrij selbst aufmerksam gemacht. (Pharm. Weekblad, v. 25. Dez. 1886).

3) Archiv der Pharm. (3) 1887, Bd. 25, p. 68.

4) Archiv der Pharm. (3) 1885, Bd. 23, p. 209.

5) Nach einer Mittheilung de Vrij's (Pharm. Weekblad 1887, Nr. 53) hat Dwars die Unlöslichkeit des Chininoxalats in oxalsaurem Alkali zuerst betont.

6) Pharm. Zeitung, 1887, Nr. 14. — Ganz neuerdings, nachdem unsere Abhandlung schon druckfertig vorlag, hat Schäfer eine abermalige Modification dieser Probe gebracht (Pharm. Ztg. 1887, Nr. 46), wonach 1 g Chininsulfat cryst. (resp. 0,85 g völlig ausgetrocknetes Sulfat) in 35 ccm Wasser gelöst und 0,3 g in 5 ccm Wasser gelöst, Kaliumoxalat, hinzugefügt werden sollen. Die Filtration nimmt er aus früher bereits angedeutetem Grunde durch Glaswolle, statt durch Papier vor. Besagte Abänderung kann indess unsere obige Beurtheilung der Methode in keiner Weise modificiren.

lirtem Wasser in der Kochhitze auf, setzt 0,5 g in 5 ccm gelöstes neutrales Kaliumoxalat unter Umschütteln hinzu, ersetzt das verdampfte Wasser, d. h. bringt den Kolbeninhalt auf 67,5 g und lässt $^1/_2$ Stunde lang in einem Wasserbade von 20° C. unter öfterem Umschütteln abkühlen. Zu 10 ccm des Filtrats fügt man 1 Tropfen officineller Natronlauge, wobei eine Trübung entstehen wird, falls 1 Proc. oder mehr Cinchonidinsulfat (oder andere Alkaloïdsulfate) zugegen sind. Vulpius[1] bestätigte letzteres und Hesse[2] fand, dass schon bei $^1/_2$ Proc. Cinchonidingehalt fast sofort Trübung eintrat. Von unseren in erheblicher Anzahl angestellten Versuchsreihen möge eine hier Platz finden.

1. Normalchinin . . . . : keine Trübung,
2. Chininsulfat mit 1,4 Proc. Cinchonid. sulf.: sehr schwache Trübung,
3. - - 2,1 - - - : do.
4. - - 2,7 - - - : do.
5. - - 3,2 - - - : schwache Trübung,
6. - - 6,8 - - - : starke Trübung,
7. - - 8,7 - - - : sehr starke Trübung,
8. - - 3,5 - Hydrochin. sulf: keine Trübung.

Da schon bei Gegenwart von 1 — 1$^1/_2$ Proc. Cinchonidin in dem Filtrate eine Trübung hervorgerufen wird, so ist die Empfindlichkeit der Oxalatprobe gegenüber von latent gebundenem Cinchonidinsulfat etwas grösser, als die der Ammoniakprobe, die Schärfe der Letzteren bei mechanischen Gemischen wird aber nicht erreicht. Ausserdem kommt es manchmal vor, dass selbst bei 2 Proc. Cinchonidingehalt bei der Oxalatprobe eine Trübung nicht eintritt. Die Ursache hiervon konnten wir bis jetzt noch nicht mit Sicherheit nachweisen; doch hängt die Erscheinung jedenfalls damit zusammen, dass immer ein Theil des Cinchonidins in das Chininoxalat, und umgekehrt eine gewisse, aber wechselnde Menge des Chinins in die Mutterlauge übergeht. Es ist demnach leicht möglich, dass man mit einem mehr Cinchonidin enthaltendem Chininsulfat unter Umständen eine geringere Trübung erhalten kann, als mit einem cinchonidinärmeren, und erscheint die Probe in Folge dessen mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Hydrochinin kann durch die Oxalatprobe ebensowenig, wie

1) Pharm. Centralhalle, 1887, Nr. 4.
2) Pharm. Zeitung, 1887, Nr. 37.

durch die Chromatprobe (wenigstens nicht in kleineren Mengen) nachgewiesen werden, weil dieses Alkaloïd noch leichter als das Cinchonidin mit dem Chininoxalat zusammenkrystallisirt.[1]

Auf die Eigenschaft des Cinchonidinsulfats, resp. Oxalats, lösend auf das Chininoxalat zu wirken, wodurch in der Mutterlauge gewisse Mengen von Chinin zurückgehalten werden, hat Hesse in seiner Besprechung dieser Methode aufmerksam gemacht; er fand ebenfalls, dass die Menge Cinchonidin, welche in das Oxalat übergeht, lediglich von Zufälligkeiten bedingt ist, so dass die Stärke der Trübung, resp. des Niederschlags, nicht ohne Weiteres einen Schluss auf die Menge des vorhandenen Cinchonidins zu ziehen gestattet.

Dass die Oxalat-, wie die Chromatprobe, nicht auf einen beliebig zu normirenden Cinchonidingehalt des Chininsulfats eingestellt werden kann, sondern stets nur darauf Antwort giebt, ob ein gewisser, sehr geringer Gehalt an Cinchonidin in einem fraglichen Präparat überschritten ist oder nicht, — darauf haben wir bei Besprechung der modificirten Ammoniakprobe schon hingewiesen.

Ein anderer Nachtheil der Methode, welcher sie für allgemeine, officinelle Zwecke immerhin bedenklich machen dürfte, liegt darin, dass das verwendete Reagens ein Gift ist, und das Chininsulfat bei Ausführung der Probe in ein nicht direct wieder benutzbares Salz übergeführt wird. Wenn auch bei der anerkannten Gewissenhaftigkeit unserer Apotheker eine regelmässige Gefahr nicht zu fürchten ist, so wird Chinin doch durch so viele, verschieden qualificirte Personen in den Handel gebracht, dass eine zufällige oder absichtliche Vermengung mit dem Chininvorrathe durchaus nicht ausgeschlossen erscheint. (Beim Chromat schützt wenigstens die Farbe gegen eine solche.) Man könnte einwenden, dass die geringe Menge Oxalsäure, welche in Form von Chininoxalat in den Körper gelangen kann, keine Vergiftungserscheinungen hervorrufen würde, indessen dürfte die, auch bei kleinen Quantitäten immerhin stattfindende Nebenwirkung in keinem Falle erwünscht sein; und darum sollte eine Prüfungsweise, bei welcher nur entfernt eine Möglichkeit dieser Art angenommen werden kann, von einer officinellen Anwendung möglichst ausgeschlossen bleiben.

1) 1 Theil Hydrochininoxalat löst sich bei 19° C. in 606,6 Theilen Wasser; die Löslichkeit ist also auch hier, wie bei dem Chromat, wesentlich grösser als die des entsprechenden Chininsalzes.

Alle derartigen Bedenken fallen bei der Ammoniakprobe und den auf ihrem Princip beruhenden Methoden natürlich vollständig weg, da man hier das angewandte, auf dem Filter bleibende Sulfat nur einfach zu trocknen braucht, um es ohne Weiteres wieder verwenden zu können.

Wir können nach Gesagtem auch der Oxalatprobe keinerlei Vorzüge zuerkennen, welche es wünschenswerth machen würden, sie für officinelle Zwecke der Ammoniakprobe zu substituiren.

Ganz ungeeignet ist die Oxalatmethode zur quantitativen Bestimmung des Cinchonidins. Wir fügen gleich hinzu, dass es unserer Ansicht nach überhaupt nicht möglich sein dürfte, die beiden Alkaloïde Chinin und Cinchonidin mit Hülfe irgend eines neutralen Salzes scharf von einander zu scheiden, da die Neigung Doppelsalze zu bilden bei allen neutralen Salzen in stärkerem oder schwächerem Grade zu Tage tritt.

Schäfer verfährt ganz ähnlich,[1] wie bei der qualitativen Prüfung, nur wendet er 5 g Sulfat an und nimmt die Verdünnung stärker, falls der Gehalt an Cinchonidin mehr als 4 Proc. beträgt. Das Gewicht des aus einem aliquoten Theile der Mutterlauge mittelst Natronlauge abgeschiedenen Cinchonidins wird ermittelt und eine Correctur dazu addirt, welche für je 100 ccm Filtrat 0,040 g betragen soll, und welche nach Schäfer die Menge des in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibenden und des in das Chininoxalat einkrystallisirenden Cinchonidins repräsentirt. Ob dabei auch Rücksicht auf den stets vorhandenen Chiningehalt des gefällten Cinchonidins genommen ist, giebt Schäfer nicht an, wie er überhaupt bis jetzt nicht für nöthig hielt, Details über die Ermittelung der Correctur mitzutheilen. Mag dem indessen sein, wie ihm wolle, die Höhe dieser Correctur gegenüber der Quantität des wirklich zur Wägung gelangenden Niederschlags illustrirt genügend den Werth der Methode. Es ist kaum begreiflich, wie man ein Verfahren empfehlen und Beleganalysen dazu mittheilen kann, bei welchen die Correctur niemals weniger als 40 Proc., aber öfters 100 Proc., ja selbst 300 Proc.(!) des direct ermittelten Gewichts beträgt! Dass solche Ungeheuerlichkeiten auf den

1) Archiv der Pharm. (3) 1887, Bd. 25, p. 68.

Namen einer analytischen Methode keinen Anspruch erheben können, liegt auf der Hand!

Beiläufig bemerken wir noch, dass Schäfer auf die Anwesenheit von Hydrochinin im Chininsulfat des Handels keine Rücksicht genommen hat, was natürlich weiterhin dazu beitragen muss, die — bei etwaigen Untersuchungen letzteren Salzes — nach seinem Verfahren gewonnenen Resultate als irrig erscheinen zu lassen.

Hesse[1] hat sich sogar der Mühe unterzogen, einige Bestimmungen nach dieser „Methode" auszuführen und erhielt begreiflicherweise völlig ungenügende Ergebnisse. Wir haben uns darauf beschränkt, zu constatiren, dass Cinchonidin und noch mehr Hydrochinin stets in das Chininoxalat einkrystallisirt, und zwar ergab sich, dass dies in noch höherem Grade als bei dem Chromat statthat, und dass selbst bei einem geringen Gehalt an den beiden Alkaloïden ein beträchtlicher Theil derselben in die Chininoxalatkrystalle übergeht. Der Nachweis dieser Thatsachen geschah in der oben beim Besprechen der Chromatprobe ausführlich angegebenen Weise.

Schäfer hat genannte Uebelstände wohl selbst empfunden und daher einen weiteren Untersuchungsgang empfohlen,[2] welchen er die „Tetrasulfatmethode" nennt und mittelst welcher er auf bekannte Weise aus dem stark chininhaltigen, bei der Oxalatprobe resultirenden Niederschlag reines Cinchonidin gewinnt. Ganz neuerdings[3] hat er weitere Mittheilungen darüber in Aussicht gestellt.

Wir bemerken hier nur, dass die Methode zwar gestattet, das Cinchonidin in fast chemisch reiner Form abzuscheiden, dass sie dagegen für quantitative Bestimmungen nicht ausreichen dürfte, da in der von dem auskrystallisirten Tetrasulfat abfiltrirten Mutterlauge immer noch nicht unbedeutende Quantitäten von Cinchonidin gelöst bleiben. Eine Anpassung der Methode für officinelle Prüfungszwecke ist natürlich schon ihrer grossen Umständlichkeit halber nicht möglich.

5) **Bisulfatmethode.** Richtig im Princip ist die Bisulfatmethode, da das Chinin in Form von Bisulfat vom Cinchonidin völlig getrennt und mit Leichtigkeit ganz rein erhalten werden kann,

---

1) Pharm. Zeitung, 1887, Nr. 37.
2) Pharm. Zeitung, 1887, Nr. 14.
3) Pharm. Zeitung, 1887, Nr. 46.

ebenso wie umgekehrt das vierfach schwefelsaure Salz des Cinchonidins das einfachste und bequemste Mittel ist, um sich chemisch reines Cinchonidin zu verschaffen. Auch frei von Hydrochinin können die genannten beiden Alkaloïde auf diesem Wege leicht erhalten werden.

Die Thatsache, dass das Cinchonidinbisulfat sehr leicht löslich ist, benutzte de Vrij schon vor längerer Zeit, um im Handelschininsulfat Cinchonidin nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen.[1] Man verfährt nach ihm so,[2] dass man 5 g des Sulfats mittelst 12 ccm Normalschwefelsäure unter Erwärmen in das Bisulfat verwandelt, die bis zur Krystallhaut eingedampfte Lösung unter Umrühren der Krystallisation überlässt, das verdampfte Wasser ersetzt und auf einem kleinen Filter filtrirt. Filtrat und Waschwasser, welche nicht mehr als 12 ccm betragen dürfen, werden zusammen mit 12 ccm Aether von 0,728 spec. Gew. und etwas Natronlauge ausgeschüttelt und 12 Stunden stehen gelassen. Wenn das Chinin rein war, dürfen sich hierbei keine Krystalle von Cinchonidin ausscheiden. Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung werden etwa erschienene Krystalle unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln gesammelt und gewogen.

Schäfer hat auch eine Modification dieser Probe vorgeschlagen,[3] indem er im Anfang wie de Vrij verfährt, die Mutterlauge des Bisulfats jedoch unter Zusatz von 3 ccm Salmiakgeist zweimal mit je 20 ccm Aether von 0,728 spec. Gew. schüttelt und den gesammten abgehobenen Aether in einem passenden Glas auf 8 — 10 ccm abdampft. War das Chinin annähernd rein, so sollen sich in der

---

1) Als analytische Methode von grösserer Empfindlichkeit, als die oben beschriebene, übrigens schon seit vielen Jahren in Amerika bekannt. Dr. Weightman theilte uns seiner Zeit sein Verfahren mit, das darin besteht, dass man ein grösseres Quantum des zu untersuchenden Präparats in mehrere gleiche Theile theilt und die Mutterlauge des aus der ersten Portion dargestellten Bisulfats, unter Zusatz der weiter nöthigen Menge Schwefelsäure, zur Auflösung der zweiten Portion Chininsulfat benutzt u. s. w., wodurch eine bedeutende Anreicherung an Cinchonidin erzielt und dieses dadurch, selbst wenn es in ganz kleinen Mengen vorhanden ist, schliesslich in wägbarer Form erhalten wird.

2) Moniteur du praticien. 1886, Juillet, p. 157. Archiv der Pharm. (3) 1886, Bd. 24, p. 762.

3) Archiv der Pharm. (3) 1886, Bd. 24, p. 847.

ätherischen Lösung im Verlauf eines Tages keine Krystalle abscheiden.

So gute Dienste nun die Bisulfat-Methode für fabrikatorische Zwecke leistet, so eignet sie sich doch nicht für den Nachweis des Cinchonidins im Handelschininsulfat, noch weniger für eine officinelle Probe.

Es wird nämlich keineswegs alles Cinchonidin aus der ätherischen Lösung in Krystallen ausgeschieden, sondern es bleibt ein recht erheblicher Theil auch bei längerem Stehen darin gelöst, da die Gegenwart von Chinin die Löslichkeit des Cinchonidins, das mit ersterem eine oder mehrere Verbindungen eingehen kann, sehr bedeutend vermehrt. Besonders tritt dies bei Gegenwart von wenig Cinchonidin neben viel Chinin hervor. Diese Methode leidet weit mehr an dem Fehler, als die mit einem wässerigen Auszuge des neutralen Sulfats angestellten Aetherproben, da bei letzteren in Folge der Schwerlöslichkeit des neutralen Chininsulfats eine weit geringere Menge Chinin in die Aetherlösung übergeht.[1] Die Empfindlichkeit der Probe ist danach nicht gross; bei der Prüfung eines Chininsulfats, welches etwa 2 Proc. Cinchonidinsulfat enthielt, wurden auch nach Verlauf von 24 Stunden keine Spur von Krystallen erhalten.[2] Hesse hat diese Probe dahin abgeändert, dass er 5 g Chininsulfat in 12 ccm Normalschwefelsäure löst, die Lösung in einen Trichter bringt, nach erfolgter Krystallisation die Mutterlauge absaugt und die Krystalle mit 3 ccm kaltem Wasser nachwäscht. Das gesammte Filtrat wird mit Aether von 0,721 — 0,728 spec. Gew. und 3 ccm Salmiakgeist ausgeschüttelt und die abgeschiedenen Krystalle nach 24 Stunden gesammelt und gewogen. Diese Letzteren spricht Hesse als eine Verbindung von 1 Mol. Chinin mit 2 Mol. Cinchonidin an[3], der aber immer etwas freies Chinin anhafte, so dass er, gestützt auf die Resultate synthetischer Versuche, anstatt die gefundene Gewichtsmenge mit 0,64 zu multipliciren, um den wirklichen Cinchonidingehalt zu finden, den Factor 0,62 anwendet. Später hat Hesse darauf hingewiesen, dass der officinelle Aether nicht immer zur Abscheidung von Cinchonidin geeignet sei, wie wir schon oben bei Besprechung der Aetherproben betonten, und dieser Umstand mag

1) Vgl. Pharm. Journ. and Transact. 1887, p. 555 f.

2) Vgl. Schäfer, Archiv der Pharm. (3) 1887, Bd. 25, p. 68.

3) Pharm. Journ. and Transact. v. 18. Dez. 1886.

mit die Ursache sein, dass wir bei einigen nach dieser Probe vorgenommenen Versuchen keine befriedigenden Resultate erhielten.

Zur Durchführung der Probe ist ferner die Zeit von mindestens 24 Stunden nöthig, so dass wir die Bisulfatprobe in der von Hesse gegebenen Form ebensowenig für eine officinelle Prüfungsmethode empfehlen können, wie in der von de Vrij und Schäfer befürworteten Form.[1]

Zum Nachweis des Hydrochinins ist sie natürlich noch weniger brauchbar, da dieses Alkaloïd an und für sich aus Aether nicht krystallisirt, anderseits aber sich bei Gegenwart von Cinchonidin nach Hesse zugleich mit diesem als Doppelverbindung abscheiden kann.

Wir wollen schliesslich nicht zu erwähnen unterlassen, dass de Vrij versucht hat, die Bisulfat- und Tetrasulfatmethode zu combiniren,[2] indem er die vom Chininbisulfat resultirende cinchonidinhaltige Mutterlauge eindampft und mittelst Schwefelsäure in alkoholischer Lösung in das vierfachsaure Salz überführt. Das auskrystallisirte Cinchonidintetrasulfat wird nach einem Tage gesammelt und gewogen. Man bekommt auf diese Weise allerdings fast reines, keineswegs aber alles in der Lauge enthaltene Cinchonidin; die deshalb nothwendige Correctur ist nicht constant, sondern abhängig namentlich von der Temperatur und Concentration der Lösung, resp. von dem gegenseitigen Mengenverhältniss des vorhandenen Chinins und Cinchonidins.

Fassen wir zum Schlusse die Resultate unserer vorliegenden Arbeit zusammen, so erhellt daraus zunächst, dass keiner der bisher vorgeschlagenen Wege zu einer wirklich exacten, gewichtsanalytischen Trennungsmethode von Cinchonidin und Chinin geführt hat, und diese Frage vorläufig noch als ungelöst zu betrachten ist. Ein Gleiches gilt von einer genauen quantitativen Bestimmung des Hydrochinins, da z. B. das von uns benutzte Verfahren etwas zu niedrige Zahlen geben muss.

Hinsichtlich der speciellen Aufgabe, uns über die Ammoniakprobe, nach sorgfältiger Prüfung und gebührender Würdigung aller gegen dieselbe neuerdings vorgebrachten Einwände, sowie über die

1) Vgl. Vulpius, Pharm. Centralhalle, 1886, Nr. 45.
2) Kinolog. Studien, Nr. 57.

anderweitigen Vorschläge zur Chininprüfung zu äussern, resumiren wir das Ergebniss wie folgt:

1) Die Einwände gegen die seither officinelle Vorschrift der Ammoniakprobe sind theilweise berechtigt, in Folge der Verschiebung der Qualitätsverhältnisse in dem Rohstoff für die Chininerzeugung; durchaus unbegründet sind aber die mancherlei Bemängelungen der Grundlage der Probe und folglich ihrer Berechtigung, auch fernerhin als Maassstab für die Zuverlässigkeit des Chininsulfats als Heilmittel zu dienen.

2) Mit der auf p. 722 des zweiten Theils gegebenen abgeänderten Vorschrift zur Ausführung der Ammoniakprobe, welche man einfach empirisch genau einzuhalten braucht, ist den veränderten Verhältnissen volle Rechnung getragen, sofern man diese objectiv und nicht von einseitig pedantischen Gesichtspunkten aus betrachtet, welche den Hauptzweck ganz ausser Acht lassen.

Die Festsetzung der Maassstabshöhe liessen wir vorläufig offen, da weder Chemiker noch Apotheker, sondern Pharmakologen dieselbe zu bestimmen haben und dies auf Grund unserer bezüglichen Angaben leicht können.[1]

3) Schon in unserer ersten Abhandlung wiesen wir auf die Inconvenienzen hin, welche das Verlassen einer langjährig gewohnten officinellen Probe — die Ammoniakprobe dürfte für den weitaus grössten Theil des Consums eingebürgert sein — mit sich bringen muss, und das nur dann berechtigt erscheint, wenn vom Gesichtspunkte des Heilmittelwerth-Schutzes triftige Veranlassung hierzu vorliegt, oder wenn es sich um Ersatz durch Neuerungen handelt, die sich als Vereinfachungen oder wirkliche Verbesserungen offenbaren. Die beschriebenen vergleichenden Prüfungen und eine grosse Zahl nicht besonders erwähnter Versuche haben aber bewiesen, dass keiner der seit Jahresfrist reichlich producirten, neuen Vorschläge die Ammoniakprobe an Einfachheit oder Sicherheit übertrifft.

4) Glauben wir demnach in Vorstehendem den Beweis geliefert zu haben, dass die Ammoniakprobe in der veränderten

---

1) Der Eine von uns dürfte sich zwar als Pharmakologe wohl auch zu einem bezüglichen Vorschlag für competent halten, glaubt aber, dass es im Interesse der Sache liegt, zunächst die Aeusserungen von Specialfachgenossen abzuwarten.





Strychnos Ignatii Bergius

Copirt aus F. Vidal, Revision de plant. vasc. filipinas.
Manila 1886.

L. Schröter cop.

Form zur gewissenhaften Sicherstellung dieses wichtigen Arzneimittels in jeder Weise genügt, und somit kein Grund vorliegt, sie durch eine andere seither vorgeschlagene Probe zu ersetzen; und dies um so weniger, als die anderen Proben lediglich die Probehaltigkeit eines vorliegenden Chininsulfats erweisen, während die Ammoniakprobe nebenbei noch eine Beurtheilung der annähernden Grösse der Verunreinigung zulässt.[1]

Strychnos Ignatii.

Von F. A. Flückiger und Ed. Schär.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns, gemeinschaftlich mit A. Meyer, in der Abhandlung „Notes on the fruit of Strychnos Ignatii“,[2] an der Hand frischen, von den Philippinen erhaltenen Materiales die morphologisch-anatomischen Verhältnisse der Frucht und der Samen der genannten Pflanze geschildert, auch die Einführung der Ignatiusbohne im Abendlande, sowie die Geschichte unserer bezüglichen Kenntnisse erörtert. In letzterer Beziehung wurde bedauert, dass eine regelrechte, wissenschaftliche Beschreibung der Stammpflanze noch nicht möglich sei, vielmehr die lückenhaften Beschreibungen der bisherigen Literatur auf den dürftigen, vor 2 Jahrhunderten von Ray und Petiver[3] veröffentlichten Mittheilungen des Paters Georg Joseph Kamel beruhten, so auch die von Bergius (Materia medica, Stockholm 1778, p. 149) gegebene Beschreibung[4] der Pflanze, deren von demselben gewählte Benennung „Strychnos Ignatii“ als historisch berechtigt Geltung behalten muss. So zweifelhaft blieb in der That die Abstammung der Droge, dass noch vor 11 Jahren von sehr berufener Seite[5] die Vermutung

---

1) Vgl. p. 729.

2) Pharm. Journal XII (London 1881) p. 1—6, deutsch: Archiv d. Pharm. **219** (1881) 401—415.

3) Philosophical Transactions 1699, No. 250, p. 69 ff.

4) Flückiger und Meyer, l. c. 5.

5) Report on the progress and condition of the Royal Gardens at Kew during the year 1877 (London 1878) p. 33.

geäussert werden konnte, es handle sich um eine Pflanze aus der Familie der Bixaceae-Pangieae.

An Verwechselungen der „Ignatiusbohnen" hat es übrigens nicht gefehlt, da diese Benennung auf andere Samen übertragen wurde. Ausser den von Flückiger und Meyer l. c. angeführten möge noch erwähnt werden der Same von Hydnocarpus inebrians Vahl (H. venenata Gärtn., H. Wightiana Bl.), welcher in Cochinchina Ignatiusbohne heisst.[1] — Bretschneider berichtete 1883 dem einen von uns (F.), dass es in Peking Ignatiusbohnen gebe, welchen eine giftige Wirkung abgehe. Aber die von dem genannten hochverdienten Forscher gesandten „harmlosen" Ignatiussamen aus einer Apotheke in Peking haben sich in Strassburg strychninhaltig erwiesen und sind in der That nichts anderes als Samen von Ignatia.

In Betreff Kamel's, welchem wir die erste Kunde der Strychnos Ignatii zu verdanken haben, mögen hier folgende Notizen zur Vervollständigung der am angeführten Orte von Flückiger und Meyer gegebenen ihre Stelle finden.

Der zweite, in Manila erschienene Theil des 1663 in Madrid von Colin begonnenen Werkes: „Labor evangelico, ministerios apostolicos . . . . . . de la Compañia de Jesus . . . . . . en las islas Filipinas", brachte aus der Feder von Murillo Velarde die Historia de la provincia de Filipinas, in welcher (Lib. IV, Cap. 27, No. 892—894) des P. Camellus gedacht wird. Der eine von uns (F.) ist dem kenntnisreichen P. E. Pâque, S. J., in Löwen sehr verpflichtet für die gütige Besorgung des betreffenden Auszuges aus dem sehr seltenen Buche des Murillo Velarde. Dieser führt an, dass Camelli (wie ihn wohl die Spanier nannten), am 21. April 1661 in Brünn geboren und 1682 der Gesellschaft Jesu beigetreten, im Jahre 1688 nach den Philippinen gekommen sei, wo er sich eifrig der Untersuchung und Verwertung einheimischer Arzneipflanzen widmete und dieselben in dem von ihm errichteten Garten des Jesuitencollegiums in Manila cultivirte. Kamel benutzte seine botanisch-medicinischen Kenntnisse mit bedeutendem Erfolge besonders auch im Dienste der Eingeborenen, namentlich der armen und versendete seine Heilmittel sogar bis nach den entlegenen Bisayas.

---

1) Vergl. weiter Crow, Ford and Ho Kai Notes on Chinese Materia medica in „The China Review" XV (Hongkong, 1887) 276.

Durch Verkauf derselben an wohlhabende Leute verschaffte er sich Mittel zu wohlthätigen Zwecken, starb aber schon am 2. Mai 1706.[1]

Dem P. Pâque gebührt auch das Verdienst, Kamel's botanische Zeichnungen, 257 schöne Tafeln, welche im Besitze A. L. de Jussieu's gewesen waren, in der Bibliothek des Jesuiten-Collegiums in Löwen entdeckt zu haben. Siehe Comptes rendus de la Soc. roy. de Botanique de Belgique 1886, p. 110—114. — Im Museum von South Kensington in London werden ausser Kamel's Pflanzen ebenfalls 400 schöne, von ihm gesandte Zeichnungen philippinischer Pflanzen aufbewahrt, welche Vidal y Soler verglichen hat.

Da inzwischen ausreichendes Material von Strychnos Ignatii immer noch nicht nach Europa gelangt ist, so möge an dieser Stelle die Wiedergabe einer guten Beschreibung der genannten Pflanze gestattet sein. Sie ist verfasst von einem höhern Forstbeamten in Manila, dem Vorstande der „Comision de la flora forestal de Filipinas“, D. Sebastian Vidal y Soler und wurde im verflossenen Jahre als Appendix in einem auf die Flora der Philippinen bezüglichen Werke[2] niedergelegt, unter Beigabe einiger Notizen und zweier Abbildungen. Bei diesem Anlasse sei erwähnt, dass die spanische Colonialregierung, in beginnender richtiger Würdigung der damit verknüpften praktischen Interessen, die naturwissenschaftliche, insbesondere die botanische Erforschung des Philippinen-Archipels zu unterstützen und zu fördern sucht, so dass für die Botaniker eine Reihe werthvoller Bearbeitungen jener so interessanten und reichen Flora in Aussicht stehen. Zu diesem Zwecke wurde von dem Colonial-Minister („Ministro de Ultramar“), entsprechend der für das Mutterland bestehenden „Comision de la flora forestal española“ auch für die Philippinen eine gleiche Behörde eingesetzt[3] mit dem Auftrage, in einer Reihe auf Staatskosten zu publicirender Werke zunächst die auf den Philippinen vorkommenden Holzpflanzen zu

---

1) Vergl. ferner Flückiger, Pharmakognosie p. 78.

2) Revision de plantas vasculares filipinas, memoria elevada al Excmo. Sr. Ministro de Ultramar por D. Sebastian Vidal y Soler etc. Publicada de Real orden. Manila 1886, M. Perez, hijo, S. Jacinto 42, Binondo. — Vergl. auch Journal of Botany, Nov. 1886, 347.

3) vergl. Flückiger, Pharmacognostische Umschau in der Pariser Ausstellung, im Archiv der Pharmacie 214 (1879) 18.

beschreiben und zugleich die übrige Flora zu berücksichtigen, so wie behufs vergleichender Studien ein aus möglichst vielen, genau bestimmten Species bestehendes Normal-Herbarium der Philippinen anzulegen.

Die Thätigkeit dieser, aus wissenschaftlich gebildeten Förstern („Ingenieros de montes“) zusammengesetzten Commission ergibt sich aus einer schon recht stattlichen Reihe im Jahre 1880 begonnener „Publicaciones de la comision de la flora forestal de Filipinas“, unter denen die von dem gegenwärtigen Vorstande („jefe de la comision“), dem obengenannten D. Seb. Vidal y Soler, verfassten Arbeiten die hervorragendste Stelle einnehmen.

Im J. 1880 erschien zunächst dessen systematisches Verzeichnis der Holzpflanzen der Provinz Manila;[1] 1883 folgte die Uebersicht der Flora der Philippinen,[2] und die Synopsis der Familien und Gattungen der dortigen Holzgewächse,[3] begleitet von einem grossen Atlas von 100 Tafeln mit 1900 lithographischen Abbildungen nach Zeichnungen von D. Regino Garcia.

In dem Texte dieses zunächst für den Forstdienst bestimmten Werkes, das im Vorworte zutreffend als „Introduccion á la flora forestal del archipiélago filipino“ bezeichnet ist, werden zunächst nach der Reihenfolge der „Genera plantarum“ von Bentham und Hooker die auf den Philippinen vorkommenden Familien und Gattungen von Holzpflanzen in knappen Diagnosen systematisch aufgezählt und beschrieben; in einem zweiten Theile folgt ein dichotomer Schlüssel zur Bestimmung der Gattungen und endlich führt ein Anhang noch die von P. Blanco in seiner „Flora de Filipinas“ (2ª edicion. Manila 1845) beschriebenen Holzgewächse und ihre Volksnamen auf die Gattungen der „Sinopsis“ zurück. Dieses Buch ist in erster Linie forstwissenschaftlichen Zwecken gewidmet, doch bietet insbesondere der beigegebene Pflanzen-Atlas auch für weitere und namentlich für pharmaceutische Kreise werthvolle Belehrung.

---

1) Catalogo metódico de las plantas leñosas observadas en la provincia de Manila. — Manila, Impr. de Moreno y Rojas 1880.

2) Reseña de la flora del Archipiélago filipino. Manila, Bota y Comp. 1883.

3) Sinopsis de familias y géneros de plantas leñosas de Filipinas, con un atlas de 100 lám. y unas 1900 figuras dibujadas y litografiadas por el Ayudante D. Regino Garcia. Manila, Chofré y Comp. 1883.

Als Vorläufer des zu Anfang genannten neuesten Werkes von S. Vidal war 1885 eine Zusammenstellung und Besprechung einer vielgenannten, in London liegenden Sammlung philippinischer Pflanzen erschienen.[1] Die genaue Vergleichung dieses von dem englischen Naturforscher Cuming stammenden philippinischen Herbariums mit den von der „Comision de la flora forestal de Filipinas" aus den verschiedenen Gebieten der ostasiatisch-spanischen Colonie beschafften Exemplaren, sowie die Besichtigung der gegen Ende des XVII. Jahrhunderts von Pater Camellus an den Londoner Apotheker Petiver[2] gesandten und 1704 von J. Ray in des letzteren „Historia plantarum" erwähnten Herbarium-Exemplare und Zeichnungen bildet das Hauptmoment in der Durchmusterung und kritischen Sichtung philippinischer Pflanzen, welche von Seb. Vidal in den Jahren 1883 — 1884 in amtlichem Auftrage zum Zwecke der Sichtung und Anordnung des erwähnten Normalherbariums vorgenommen worden ist. Bei dieser Arbeit wurden die botanischen Hülfsmittel der unübertrefflichen Herbarien in Kew, der botanischen Abtheilung des Britischen Museums in South Kensington, des Museums des „Jardin des Plantes" in Paris, des „Museo del Jardin botánico" in Madrid, des Herbariums der Forstschule im Escorial usw. mit benutzt und endlich die Ergebnisse in der schon genannten „Revision de plantas vasculares filipinas" niedergelegt, welcher ein an den spanischen Colonialminister gerichtetes erläuterndes Vorwort beigegeben ist.

Den Hauptinhalt des Buches bildet ein mit vollständigen Literaturnachweisen ausgestatteter und mit kritischen Bemerkungen versehener Catalog der vom Verfasser bearbeiteten ungefähr 2000 Pflanzenspecies, nach natürlichem Systeme geordnet. Diesem schliesst sich ein auf die Nummern der einzelnen Species bezogener Index und ein alphabetisches Verzeichnis der Familien und Gattungen an. Endlich ist auch ein werthvolles Register der Pflanzennamen in den spanischen und malaischen Dialekten beigegeben. Den Schluss bildet der Nachtrag über unsere Strychnos Ignatii Bergius.

---

1) Phanerogamae Cumingianae Philippinarum por D. Seb. Vidal y Soler. Manila, M. Perez, hijo. 1885.

2) über diesen vergl. Field and Semple, Memoirs of the Botanic Garden at Chelsea. London, 1882, p. 32.

Vidal giebt zunächst die folgende Diagnose dieser Art:

„Alte scandens, inermis, sparsim cirrhosa; truncus 10 cm. diam. et ultra [1], cortice laevi, verruculoso vel tenuiter rimoso, rufescente, ligno pallide stramineo, poroso, liquore aqueo scatente; rami divaricati; ramuli teretes vel sub-angulati, graciles, internodiis distantibus, fusci, glabri vel pube ochracea, pilis ad lentem stellatis, leviter induti; cirrhi solitarii oppositifolii, simplices, lignosi, ad apicem uncinato-retrofracti complanati. Petioli breves, ad 1 cm. longi vel breviores, saepissime torti, supra canaliculati, a lutaceo-puberuli vel laeves, linea transversa conati. Folia e basi acutiuscula aut subemarginata, elliptico-oblonga vel elliptico-ovata, abrupte acuminata, 10—25 cm. longa, 5—13 cm. lata, chartaceo-membranacea vel subcoriacea, glabra, nitida, subtus pallidiora, 3—5 nervia, nervis lateralibus 5—10 mm. supra basin ortis apicem attingentibus transverse reticulato-venosa, nervatura subtus prominente. Cymae axillares, corymbosae, folio multo breviores, trichotomae, bracteatae. Flores inter minores, 2—4 mm., pedicellati vel flos centralis in cymula sessilis, pedicellis bracteisque ochraceo-puberulis. Calyx duabus bracteolis suffultus, quinquedivisus, segmentis plus minusve imbricatis, ciliato-fimbriatis. Corolla crassiuscula, virescens intus ad faucem livida tubo brevi calyce paulo longiore vel subaequale, lobis valvatis, pilis albis densis intus barbatis. Stamina 5 alterna, libera, summo tubo inserta, filamentis brevissimis, antheris sub-exsertis, dorsifixis, loculis parallelis. Ovarium puberulum, biloculare, pluriovulatum; stylus filiformis, deciduus, ovarium subaequans; stigma obtusum, obscure bilobum. Bacca magna, 10—13 cm. diam., sphaeroidea, aurantiaca, saepissime verruculosa, epicarpio tenue membranaceo cohaerente aut demum partim facile solvente, mesocarpio sub-lignoso fibroso, endocarpio pulpam succosam, flavo-aurantiacam referente. Semina plura (ad 40) in pulpa nidulantia, compressa vel angulata, testa albido sericea; albumen copiosum; embryo basilaris, cotyledonibus foliaceis nervosis radicula iis subaequalis."

„Synonymia. — S. philippensis, Blanco 2ª. ed. 61; Fl. Filip. August. I. 116, Noviss. Append. 136; Ignatia amara L.

---

1) Von Herrn W. E Crow, M. P. S. in Hongkong erhalte ich soeben ein 9 Centimeter dickes Stammstück nebst einigen Blättern der Strychnos Ignatii. F. A. F.

fil. Suppl. 149; Ignatiana philippica, Lour. Fl. Cochinch. I. 155."

„Habitat. — In sylvis umbrosis insularum Samar, Masbate etc."

Wie sehr sich Strychnos Ignatii schon durch den Habitus von der durchaus nicht klimmenden oder rankenden, sondern kräftig baumartigen Strychnos Nux vomica unterscheidet, liegt auf der Hand. Auch ragt die Blumenkrone der letzteren weit aus dem Kelche heraus, wenig oder doch nur mit ihren 5 Lappen bei Strychnos Ignatii. Die 2 Deckblätter, welche die Kelche der letzteren Art stützen, fehlen bei Strychnos Nux vomica. Weit mehr stimmen die Blätter überein, wie sich aus der Vergleichung der schönen Bilder der Str. Nux vomica in Berg und Schmidt, Tafel XIII[b]. oder der weniger gelungenen Tafel in Bentley and Trimen ergibt.

Strychnos Tjeute Leschenault scheint sich als Klimmpflanze der Strychnos Ignatii zu nähern, besitzt aber sehr schlanke, weit aus dem Kelche hervortretende Blumenkronen, wie Stychnos Nux vomica. Nach den uns vorliegenden Exemplaren der Str. Tjeute zu schliessen, welche wir H. Zollinger verdanken, stimmt diese javanische Giftpflanze in Betreff des Blüthenstandes mit Str. Ignatii überein.

Im Anschluss an seine Diagnose lässt Vidal einige weitere Notizen und Ergänzungen folgen, welche wir in der Uebersetzung beifügen:

„Diese höchst interessante Pflanze, welche unter dem Vulgärnamen: Haba de San Ignacio oder: Pepita de Catbalogan bekannt und wegen der Wirkungen ihrer Samen berühmt ist, hat unter den Botanikern vielfache Discussion hervorgerufen, und zwar in Folge des Umstandes, dass Linné fil. die Blüthen einer amerikanischen Rubiacee (Posoquiera longiflora Aubl.) und die Früchte unserer Pflanze zusammengeworfen hat, um daraus seine Gattung Ignatia zu bilden. Pater Blanco überträgt in der 1. Aufl. seiner Flora (p. 82) die irrthümliche Beschreibung der Blüthen, welche er mit gewohnter Gewissenhaftigkeit nicht gesehen zu haben angiebt; in der 2. Aufl. zeigt sich, dass er dieselben (d. h. einige Staubfäden!) untersucht hat, obwohl unsere Beobachtungen in verschiedenen Punkten nicht übereinstimmen. Bei Beendigung des Druckes dieser Schrift hat der Ayudante D. Regino Garcia von der Insel Samar verschiedene Exemplare mit Früchten und einige wenige mit Blüthen (im März), nebst Zeichnungen (nach der Natur) gebracht, welche wir in den

nachstehenden Tafeln wiedergeben. Er fand die Pflanze reichlich in Paranas [1], Bezirk von Loquilocon, in der Nähe des Flusses, sowie an verschiedenen andern Localitäten der Ostküste dieser Insel, in nächster Nähe von Catbalogan (unter 11° 50 nördl. Breite und 122° 30 östl. Länge von Paris). Sie stellt sich als eine kräftige Schlingpflanze dar, welche die Gipfel der höchsten Bäume erreicht und keine besondere Vorliebe hinsichtlich des Stützbaumes zu äussern scheint, da sie in beliebiger Weise an Ficus, Dipterocarpus, Litsaea u. s. f. angeschmiegt getroffen wird. Sie findet sich an kühlen und schattigen Standorten. Nach Angabe der Eingebornen reift die Frucht sehr langsam; die „Calaos" (Vögel aus dem Genus Buceras) verzehren das Fruchtmus und sollen die Samen verbreiten. Die Eingeborenen nennen den Baum meistens Igasud, [2] eine Bezeichnung, die ich auch auf der Insel Masbate [3], im Bezirke Baleno, vorfand, wo die Pflanze in den Wäldern vorkommt. Mir scheint kein Zweifel darüber obwalten zu können, dass sie dem Genus Strychnos zugehört; nach der Beschreibung und Abbildung von Str. Tieuté, Lesch. (Bl. Rumph. I. 66 t. 24) [4] zu urtheilen, ist sie mit letzterer verwandt, obgleich ohne Zweifel specifisch von derselben abweichend. Wie ersichtlich, kann sie aber nicht auf Str. Nux vomica L. (Nov. App. 136, in Anmerkung mit Fragezeichen) [5] bezogen werden

---

1) auf der Insel Samar, unter 12° n. B. liegend, im „Distrito de las Visayas", mit der Hauptstadt Catbalogan, nach welcher auch die Ignatiusbohne auf den Philippinen häufig benannt wird. In seiner Schrift: Las colonias españolas de Asia. Islas Filipinas. Madrid. 1880 erwähnt M. Scheidnagel bei seinen sehr dürftigen Notizen über Pflanzenproducte auch „Calonga" mit dem Zusatze: „La pepita suele conocerse por el nombre de pepitas de San Ignacio," sowie mit der weitern Bemerkung: „Propiedades semejantes al anterior." Diese unmittelbar vorher genannte Pflanze wird als „Calambibit" bezeichnet und mit der Notiz versehen: „Al parecer arbusto filipero y espinoso. De su fruto se extrae la pepita medicinal así llamada tambien, excelente amargo despues de calcinada para curar enfermedades del estómago."

Es bleibt fraglich, ob zwischen diesen beiden medizinisch verwendeten Samen („pepitas") irgend ein Zusammenhang besteht?

2) Igasur schon bei Camellus.

3) zum „Distrito de la Isla de Luzon" gehörend, westlich von Samar und wie letztere Insel unter 12° n. Br. liegend.

4) Blume, C. L. Rumphia s. Commentationes botanicae imprimis de plantis Indiae orientalis etc. Amstelodami 1835—48.

5) Fernandez Vilar. Novissima appendix ad floram Philippinarum P. Emman. Blanco etc. Manila 1880—83.

und ich behalte die Bezeichnung bei, welche Bergius vor hundert Jahren gewählt hat. Die wiederholten Anfragen, welche die Botaniker über diese Pflanze an uns richten, mögen deren Aufnahme in diese Schrift rechtfertigen, obwohl diese Species der Revision noch nicht unterstellt und das Material dem Normal-Herbarium noch nicht einverleibt worden ist."

Diesen kurzen Mittheilungen über Str. Ignatii hat Vidal noch zwei lithographirte Tafeln beigegeben, von denen die eine Zweige mit Blatt und Blüthe der Pflanze darstellt, die andere dagegen neben einem kleineren Habitusbilde der Species die Frucht nebst den Samen wiedergiebt. Da die letzteren Theile schon in der Anfangs erwähnten Abhandlung von Flückiger und Meyer vorgeführt worden sind, so geben wir im Anschlusse an diesen unsern Aufsatz nur die Tafel I von Vidal-Garcia in einer durch die Gefälligkeit des Herrn L. Schröter in Zürich schön ausgeführten Copie. Das Vidalsche Bild ist demnach, von den alten mangelhaften Skizzen des P. Camellus abgesehen, die erste in Europa publicirte, nach der lebenden Pflanze entworfene Abbildung von Strychnos Ignatii Bergius. Denn eine solche fehlt auch in der prächtig illustrirten Flora der Philippinen, welche die Augustiner in Manila herausgeben. Sie beschränken sich auf die Beschreibung der Blüthen der „Estrícno de Filipinas" und ziehen im übrigen Blanco's veraltete Diagnose herbei.

Auch die von Pereira[1] herrührende Angabe, dass der in der Nähe von London angesiedelte Arzt, ursprünglich Apotheker, Samuel Dale schon um das Jahr 1693 mit der Ignatiusbohne bekannt gewesen sein könne, scheint unrichtig zu sein. Wenigstens finden wir in der ersten Ausgabe von Dale's Pharmacologia von 1693 keine Spur davon.

Erklärung der Tafel.

1) Zweig $^1/_1$. 2) Zweig mit Blüthenstand $^1/_1$. 3) Blühende Spitze $^6/_1$. 4) Blüthe, von der Seite gesehen $^{10}/_1$. 5) Blüthe, geöffnet und von oben gesehen $^{10}/_1$. 6) Blumenkrone, der Länge nach geöffnet und auseinander gerollt mit den Staubgefässen $^{10}/_1$. 7) Fruchtknoten, Kelch und Deckblättchen $^{10}/_1$. 8) Fruchtknoten im Längsschnitt mit Griffel und Narbe $^{10}/_1$. 9) Fruchtknoten, stärker entwickelt $^6/_1$. 10) Fruchtknoten, quer durchschnitten $^6/_1$.

---

1) Elements of Materia medica II (Part. 1, 1885) 657. — Ueber Dale siehe Biographie und Bild in Journ. of Botany XXI (1883) 193.

Omeire.

Von Dr. R. Marloth in Capstadt.

Bei der Bedeutung, welche Kumys und Kefir für die Heilkunde gewonnen haben, dürfte die Mittheilung nicht ohne Interesse sein, dass auch die Eingebornen des deutschen südwest-afrikanischen Schutzgebietes gegohrne Milch bereiten. Es sind das die Hereros, der herrschende Volksstamm des Damaralandes. Die Hereros sind fast ausschliesslich Viehzüchter. Sie treiben nur wenig Ackerbau, besitzen dagegen grosse Heerden. So eignen manche Häuptlinge wohl fünf- bis zehntausend Rinder. Nur bei grossen Festlichkeiten schlachten sie davon, um das Fleisch zu essen, sonst aber leben sie hauptsächlich von Milch. Sie geniessen dieselbe jedoch erst, nachdem sie einen gewissen Gährungs-Process durchgemacht hat.

Die frische Milch wird in eine Kalabasse (Kürbisflasche) gefüllt, welche nach der Benutzung am vorhergehenden Tage nicht ausgewaschen wurde, also noch Reste schon vergohrener Milch enthält. Das Gefäss wird dann ein bis zwei Stunden lang entweder ununterbrochen oder in kurzen Zwischenpausen geschüttelt. Kleinere Kalabassen halten die Leute dabei einfach in der Hand, grössere dagegen, welche bis zu 5 Liter Flüssigkeit halten, werden in einem Netze von Riemen an einem Aste oder einer quer befestigten Stange so aufgehängt, dass ein auf der Erde sitzender Bursche das Schütteln leicht bewirken kann.

Bei warmem Wetter ist schon nach einer Stunde, bei kühlerem nach 2 bis bis 3 Stunden die „Omeire“ fertig. Dieselbe stellt dann eine dickliche, halb geronnene Flüssigkeit dar, etwa von der Art der Buttermilch. Der Geruch ist angenehm weinartig, der Geschmack schwach säuerlich, etwas prickelnd. Es ist ein äusserst angenehmes und dabei natürlich nahrhaftes Getränk.

Je länger die Omeire stehen bleibt, desto saurer wird sie. Schon nach 24 Stunden war der Säuregehalt so gross, dass ich stumpfe Zähne davon bekam. Die Europäer im Lande lassen die Säurebildung nicht so weit vorschreiten, die Hereros dagegen ziehen gerade dieses scharf saure Product vor. Lässt man Omeire ruhig stehen, so scheidet sich nach 6 bis 10 Stunden das Kaseïn ab, während sich die sauren Molken darunter sammeln.

Die Omeire enthält Alkohol, allerdings nur in geringer Menge. Der Gährungserreger, welcher durch die in der Kalabasse ver-

bliebenen Reste saurer Milch auf die frische Füllung übertragen wird, ist also wahrscheinlich verschieden vom Kumys- und Kefir-Pilze.

Um mich über die Gegenwart des Alkohols zu vergewissern, hatte ich eine kleine Flasche mit 30 Stunden alter Omeire gefüllt und zur Verhinderung weiterer Gährung mit Salicylsäure versetzt. Nach meiner Rückkehr aus Hereroland — es waren inzwischen drei Monate vergangen — destillirte ich die Flüssigkeit ab und bestimmte den Alkohol als Jodoform. Ich fand 0,007 Proc. Alkohol. Leider hatte ich nicht auch eine Probe frischer Omeire mitgenommen und kann daher nur die Vermuthung aussprechen, dass die frische Omeire wahrscheinlich mehr Alkohol enthält, dass derselbe aber bei dem Aufbewahren des Getränkes schon während des ersten Tages zu Essigsäure oxydirt wird.

Darstellungsverfahren für die seltenen Erden der Hainstädter Ceritthone.

Von Dr. Jones Rudolph Strohecker.

Nachdem die Untersuchung des Materials, welches durch die in neuerer Zeit eingeführte arzneiliche Verwendung des Ceroxyds das pharmaceutische Interesse auf sich lenkt, ihre, in meinen beiden ersten Abhandlungen (Journal f. pr. Chemie 1886. Seite 132 und 260) beschriebene, primitive Stufe passirt hatte, sowie zufolge Kritik einer eigenen Controlle unterworfen worden war (Keim, Technische Mittheilungen, München 1886, Nr. 23 u. 24, und Chemisches Centralblatt 1. September 1886) stellte sich die Ursache heraus, aus welcher in den meisten Fällen das Cer auf gewöhnliche Weise nicht ausgeschieden werden kann, und handelte es sich deshalb darum, ein wenigstens befriedigendes Darstellungsverfahren für die seltenen Erden der Ceritthone aufzufinden.

Die Ursache, aus welcher das Cer der Abscheidung, beziehungsweise sogar der Beobachtung gewöhnlich sich entzieht, ist Anwesenheit von Fe^2O^3; enthält der Ceritthon mehr als circa 0,5 Proc. desselben, so gewinnt man mittelst Oxalsäure und Kaliumsulfat nicht die Niederschläge, wie bei der Verarbeitung des Cerits, sondern eisenreiche. Das aus dem Alaunniederschlage mit KHO abgeschie-

dene Oxyd ist lederbraun, welche Farbe es auch beim Glühen behält, und verhält sich als eine sehr innige Oxydverbindung von Fe und Ce, über deren Constitution bis jetzt nichts Näheres bekannt ist. Schlechthin scheint dieser Körper von manchem Chemiker „Eisenoxyd“ genannt worden zu sein.

Es wurden deshalb sehr zahlreiche Trennungsversuche desselben vorgenommen, unter welchen eine Krystallisation von Cerosulfat vorkommt; es schossen nämlich aus einer schwefelsauren Auflösung eisenhaltigen „Hainstädter“ Cers spitze Pyramiden an, die von mir und dann von einem Mitgliede der Berliner Universität geprüft worden sind. Da nun weitere beschleunigte Krystallisationsversuche eine zwar sehr reichliche Ausbeute, jedoch keine eisenfreien Krystalle ergaben, so musste ein rein chemisches Verfahren ausgesucht werden; für das brauchbarste habe ich folgendes gehalten.

Der rothe Ceritthon (Nr. 1) wird mit reiner HCl bis zur Entfärbung, der bituminöse gleich lange gekocht, das Filtrat zur Entfernung von SiO^2 und Al^2O^3 — daneben BeO — mit Aetzkali behandelt und der ausgewaschene Niederschlag (bestehend aus Fe^2O^3, Ce^2O^3, LaO, eventuell DiO, YO, CaO, MgO und Phosphaten) wieder in HCl gelöst und mit KHS (nicht $(NH^4)^2S$) versetzt; hierbei geht PO^4H^3 in Lösung und die Erden fallen sämmtlich wieder nieder. Aus der erneuten salzsauren Auflösung wird mittelst Natriumacetats und Natriumhypochlorits alles Fe und Ce abgeschieden, während alle übrigen Erden in Lösung bleiben.

Der meist lederfarbige Oxydniederschlag von Fe und Ce wird in HCl gelöst, die Lösung mit überschüssigem NH^4Cl, um Cersalmiak zu bilden, stark gekocht und mit SO^2 vollkommen reducirt, mit NH^3 neutralisirt und mit $(NH^4)^2S$ das FeO ausgefällt. Das Filtrat enthält Cersalmiak; dasselbe wird eingetrocknet und der Rückstand geglüht, wobei citronengelbes Ce^3O^4 (Atomg. 92,1) hinterbleibt, welches im Tiegel in seiner Farbe leuchtet. Das von Ce und Fe befreite, die übrigen Erden enthaltende Filtrat wird mit überschüssigem NH^4Cl gekocht, um La-, Y- eventuell Di-Salmiak zu bilden, sodann CaO mit Ammoncarbonat entfernt und das weitere Filtrat mit KHO bis zur Verjagung des NH^3 gekocht; der hierbei entstandene Niederschlag wird mit Oxalsäure behandelt, so dass die Oxalate von La, Y, Di sich niederschlagen und MgO in Lösung geht. Nach Glühen des Oxalatniederschlages löst man in SO^4H^2 und bildet

Alaune, von welchen derjenige des La und eventuell Di auf dem Filter zurückbleibt, derjenige des Y in das Filtrat geht.

Will man nun den Theil des BeO, welcher durch HCl ausgezogen und mit Al^2O^3 gesondert wurde, gewinnen, so neutralisirt man die alkalische Lösung der beiden Erden nahezu mit reinem HCl und schliesslich mit Essigsäure, erhitzt zum Sieden und extrahirt den erhaltenen Niederschlag nach vorheriger Reinigung von SiO^2 (durch wiederholtes Auflösen, Eintrocknen und wiederholte Fällung) mittelst Ammoniumcarbonats.

Indem ich diesen vorläufigen Abschluss meiner Untersuchung der Oeffentlichkeit übergebe, bemerke ich ausdrücklich, dass ich längst Bekanntes an einem neuen Beispiele, welches die seiner Beschaffenheit entsprechende Behandlung bedarf, gezeigt, m. W. eine Methode zur praktischen Ausbeutung der Hainstädter Ceritthone aus bekannten Daten zusammengefügt habe, und die zur Sache hinzugetretenen neuen Forschungsfragen — ob hier ein **Neocerium** vorliege und von welcher Zusammensetzung das lederbraune Oxyd, sowie die früher beschriebenen blauen Körper sind — anderen Interessenten einstweilen überlasse.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Bestimmung der Dichte des Stickoxydes bei —100°. — Bekanntlich verwandelt sich das ungesättigte Molekül NO^2, welches wir in der dissociirten Untersalpetersäure annehmen müssen, bei mässiger Abkühlunng in das gesättigte N^2O^4. Es schien deshalb nicht unmöglich, dass auch das Molekül NO, dessen Struktur mit den allgemeinen Principien der Valenzlehre in Widerspruch steht, nichts anderes sei, als das Product der Dissociation einer unbekannten Verbindung N^2O^2. G. Daccomo und Victor Meyer suchten durch den Versuch dies zu entscheiden, erhielten aber keine Anhaltspunkte für diese Ansicht; jedenfalls existirt bei —100° eine Verbindung N^2O^2 noch nicht.

Von zwei genau gleichen Luftthermometern wurde das eine mit Luft, das andere mit Stickoxyd gefüllt. Die Sperrflüssigkeiten (Schwefelsäure) beider wurden in gleiches Niveau gestellt und nun die Luftthermometer mittelst fester Kohlensäure und Aether auf —100° abgekühlt. Die Contraction beider Gase war genau dieselbe, das Stickoxyd hatte also keine Aenderung seiner Dichte erlitten. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1838.*) *C. J.*

Pharmaceutische Chemie.

Ueber Amylenhydrat. Von B. Fischer. Das neuerdings als Hypnotikum warm empfohlene Amylenhydrat ist einer der der Formel $C^5H^{12}O$ ent-

sprechenden Alkohole, welche man als Amylalkohole zusammenzufassen pflegt. Seine nähere Zusammensetzung wird durch die Formel

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \\ C^2H^5 \end{matrix} > C \cdot OH$$

ausgedrückt, nach welcher es als tertiärer Amylalkohol erscheint und den wissenschaftlichen Namen Dimethyl-äthylcarbinol führt.

Darstellung. 300 ccm Amylen [Trimethyläthylen $(CH^3)^2 = C = CH(CH^3)$ enthaltend] aus Fuselöl dargestellt, werden bei 0° mit 600 ccm einer Schwefelsäure, die aus gleichen Volumen H^2SO^4 und H^2O besteht, geschüttelt. Das Amylen addirt sich zur Schwefelsäure und bildet, indem es sich auflöst, Amylschwefelsäure

$$(CH^3)^2 = C = CH \cdot CH \quad SO^2 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

$$= SO^2 < \begin{matrix} O - C \\ OH \end{matrix} \begin{matrix} \diagup (CH^3)^2 \\ \diagdown CH^2 - CH^3 \end{matrix}$$

welche bei der Destillation mit Wasser oder verdünnten Alkalien in tertiären Amylalkohol und Schwefelsäure zerfällt.

$$SO^2 < \begin{matrix} OC \\ OH \end{matrix} \begin{matrix} \diagup (CH^3)^2 \\ \diagdown CH^2 - CH^3 \end{matrix}$$

$$+ HOH$$

$$= SO^4H^2 + HO - C \begin{matrix} \diagup (CH^3)^2 \\ \diagdown CH^2 - CH^3 \end{matrix}$$

Amylenhydrat.

Das Destillat wird mit geglühter Potasche entwässert und aus ihm hierauf durch fractionirte Destillation das reine Amylenhydrat gewonnen.

Eigenschaften. Das Amylenhydrat bildet eine wasserklare ölige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, der an Kampfer, Pfefferminzöl und Paraldehyd erinnert. Es löst sich in etwa 12 Th. Wasser leicht auf und ist mit Alkohol in jedem Verhältniss mischbar. Es siedet in reinem Zustande bei 102,5° (das uns vorliegende Präparat siedet von 98 bis 105°) und erstarrt beim Abkühlen auf —12,5° zu nadelförmigen Krystallen, welche bei —12,0° schmelzen. Das spec. Gewicht des Amylenhydrates ist bei 0° = 0,828, bei +12° = 0,812. Seinem chemischen Charakter nach ist die Verbindung ein tertiärer Alkohol, d. h. bei mässiger Oxydation giebt sie weder einen Aldehyd oder eine Säure, noch ein Keton. Bei energischer Oxydation aber entsteht Essigsäure und Aceton.

Prüfung. Die Identität ergiebt sich aus den physikalischen Eigenschaften: Geruch, spec. Gew., Schmelz- und Siedepunkt. — Ausserdem giebt das Amylenhydrat mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbe bis braune Färbung. Zur Constatirung der Reinheit ist gleichfalls wesentlich die Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes. Da aber bei diesem Präparat ganz besonders auf eine Vereinigung mit dem giftigen Gährungs-Amylalkohol Rücksicht zu nehmen ist, so werden zweckmässig nachfolgende Reactionen anzustellen sein. 1) 1 g Amylenhydrat wird in 15 ccm Wasser gelöst und mit Chamäleon schwach roth tingirt; es darf innerhalb 15 Minuten keine Verfärbung eintreten (Aethyl- und Amylalkohol); 2) 1 g Amylenhydrat wird in 15 ccm Wasser gelöst und mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure versetzt und schwach erwärmt; es darf nach ½ Stunde keine Grünfärbung eintreten (wie vorher); 3) 1 g Amylenhydrat wird in 15 ccm Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Silbernitratlösung und einer Spur Ammoniak versetzt und erwärmt. Die klare Flüssigkeit darf beim Erwärmen keinen Silberspiegel geben oder Silber abscheiden (Aldehyde, die meist die primären Alkohole verunreinigen).

Seinen besonderen therapeutischen Werth als Hypnotikum erhält das Amylenhydrat dadurch, dass es die wichtige Function der Athmung nicht wesentlich modificirt und, nach den bisherigen Versuchen, die Herzthätigkeit so gut wie gar nicht afficirt. Bezüglich der Intensität seiner Wirkung nimmt es die Mitte ein zwischen Chloralhydrat und Paraldehyd, d. h. es wirkt stärker als das letztere und schwächer als das erstere. (*Pharm. Zeitung* 32, *393.*)

Neue Bereitungsweise von Bittermandelwasser. — Nachdem O. Linde in einer vorangegangenen ausführlichen Arbeit gezeigt hat, dass die Darstellungsmethode der Pharmakopöe kein gleichmässig zusammengesetztes Bittermandelwasser bezüglich des Gehaltes an Benzaldehydcyanwasserstoff, Benzaldehyd, Cyanwasserstoff und Cyanammonium liefert; dass ferner die Prüfungsmethode der Pharmakopöe nicht ausreicht, insofern sie einen möglichen Gehalt an Chlorverbindungen unberücksichtigt lässt, auch keine Bestimmung enthält über den höchsten zulässigen Gehalt an durch Silbernitrat direct fällbaren oder als Cyanammonium vorhandenen Cyanwasserstoff; und dass endlich im Bittermandelwasser sich bei längerer Aufbewahrung auf Kosten seiner Wirksamkeit Ammonformiat, Benzoësäure, Benzoïn, Benzamid etc. bilden, — tritt derselbe mit dem Vorschlage hervor, das Bittermandelwasser nicht mehr durch Destillation zu bereiten, sondern durch Mischung aus seinen Bestandtheilen.

Dass es sich nicht um ein rohes Gemisch mit ätherischem Oele und Blausäure, welches leider öfters dem Bittermandelwasser substituirt wird, handelt, ist selbstverständlich; für eine rationelle Mischuug kommen, abgesehen von Wasser und Spiritus, hauptsächlich in Betracht: Benzaldehyd, welchem das Bittermandelwasser seinen Geruch verdankt, Cyanwasserstoff und Benzaldehydcyanwasserstoff, welch letzterer der eigentlich wirksame Bestandtheil des Bittermandelwassers ist. Die ersteren beiden sind jederzeit leicht zu beschaffen, für Benzaldehydcyanwasserstoff (oder Benzaldehydcyanhydrin, wie es meistens genannt wird) giebt Verf. folgende Bereitungsweise an: 3 Th. Benzaldehyd werden in 25 Th. Spiritus gelöst; hierzu mischt man eine Lösung von 2 Th. reinen Cyankaliums in 10 Th. Wasser und fügt nun unter Umschütteln ganz allmählich 20 Th. verdünnte Schwefelsäure (1 + 5) vorsichtig hinzu, so dass keine bemerkenswerthe Temperaturerhöhung eintritt. Dieses Gemisch wird mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das Benzaldehydcyanhydrin, welches nun noch mit kaltem Wasser zu waschen ist; es enthält, so dargestellt, 18 Proc. Cyanwasserstoff, der chemischen Industrie dürfte es aber leicht sein, ein absolutes, d. h. ein solches von 20,3 Proc. HCN zu liefern. Es ist ein gelbes, bei niedriger Temperatur (– 10°) erstarrendes Oel von eigenthümlichem Geruch, in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Würde man als Norm aufstellen, dass im Bittermandelwasser der zehnte Theil des gesammten Cyanwasserstoffs in freiem Zustande, neun Zehntel aber in Form von Benzaldehydcyanhydrin enthalten sei, so würde, unter Verwendung einer 1 procent. Lösung von Blausäure in Spiritus und eines 20 procent. Benzaldehydcyanhydrins, die Mischung in folgendem Verhältniss zu bewerkstelligen sein:

Acid. hydrocyanic. (1 Proc.) .	10,0
Benzaldehydcyanhydrin . .	4,5
Benzaldehyd	3,0
Wasser	827,0
Spiritus	155,5
	1000,0.

Ein so dargestelltes Präparat ist etwas trüber, als das durch Destillation erhaltene, entspricht im Uebrigen aber allen, auch strengeren Anforderungen, als sie die Pharmakopöe stellt.

Verf. geht aber noch weiter. Auf seine Versuche sich stützend, dass ein Bittermandelwasser, welches freie Blausäure enthält, nicht haltbar ist und im Laufe der Zeit immer schwächer wird, weil die Blausäure unter Wasseraufnahme in Ammonformiat übergeht, schlägt er vor, das Bittermandelwasser nur aus Wasser, Alkohol, Benzaldehyd und Benzaldehydcyanhydrin zu mischen, Wasser und Spiritus dabei aber im Verhältniss von 4 : 1 (anstatt wie bisher 5 : 1) zu verwenden. Die Vorschrift dazu würde sein: 3 g Benzaldehyd und 5 g Benzaldehydcyanhydrin werden in 992 g eines Gemisches von 1 Th. Spiritus und 4 Th. Wasser gelöst.

Dieses Präparat ist klar und riecht angenehm nach bitteren Mandeln; es giebt mit Silbernitrat direct keine Trübung, sondern erst nach Zusatz von Ammoniak und Uebersättigung mit Salpetersäure. Es hat stets die gleiche Zusammensetzung und erfüllt damit eine der hauptsächlichsten Anforderungen, die an ein gutes Bittermandelwasser gestellt werden; es ist auch, wie es scheint, unbegrenzt haltbar, wenigstens konnte Verf. in einem 8 Monate lang aufbewahrten Präparate absolut keine Veränderungen wahrnehmen. (*Pharm. Centralh.* 28, *390.*)

Zur Prüfung des Chininsulfats. — Der Streit über die beste Prüfungsweise des Chininsulfats hat in neuerer Zeit dadurch ein erhöhtes Interesse gewonnen, dass in das lebhaft geführte wissenschaftliche Turnier die angesehensten Chininfabrikchemiker eingetreten sind. „Es liegt in der Natur der Dinge, dass diese Männer der Praxis, welche viele Tausende von Kilogrammen an Chininsalzen alljährlich produciren, über ganz andere Kenntnisse und Erfahrungen in dieser Materie verfügen, als der reine Chemiker oder der Apotheker. Wenn der Alarmruf von de Vrij über die Beschaffenheit des Handelschinins keinen anderen Erfolg gehabt hätte, als die ersten Autoritäten in diesem Wissenszweige zur Veröffentlichung ihrer Anschauungen und ihrer Beobachtungen in so umfassender Weise zu veranlassen, wie es thatsächlich seit einem halben Jahre geschehen ist, so müsste man ihm schon darum dankbar sein.“

G. Vulpius hat in einem längeren Aufsatze in der Pharm. Centralhalle Alles, was in den letzten Monaten über Beschaffenheit und Prüfung des Handelschinins veröffentlicht worden ist (vergl. Archiv, Seite 33, 64, 112 und 128 dies. Jahrg.), übersichtlich zusammengefasst und gelangt zu dem Schluss, dass die Schäfer'sche Oxalatprobe für die Zwecke des Apothekers wohl allen anderen a. a. O. aufgeführten Proben vorzuziehen sein dürfte. Die Schäfer'sche Probe findet sich Seite 68 des Archivs erstmalig beschrieben, hat aber inzwischen einige kleine Abänderungen erfahren. Sie lautet nun dahin, dass 1 g Chininsulfat in 33 g Wasser bei 100° gelöst werden, worauf man eine Lösung von 0,3 g neutralem Kaliumoxalat hinzugiebt, mit Wasser auf ein Totalgewicht von 40 g ergänzt, die Temperatur des Gemisches unter leichtem Bewegen des Kölbchens durch einen auffliessenden Wasserstrahl auf 20° bringt, nach halbstündigem Stehen bei dieser Temperatur durch kalt gewaschene und wieder getrocknete Glaswolle filtrirt und 10 ccm des Filtrats mit einem Tropfen Natronlauge versetzt, wodurch dasselbe innerhalb einiger Minuten nicht getrübt werden darf, wenn weniger als $1^1/_2$ Proc. Cinchonidin vorhanden war.

Da die Oxalate der Nebenalkaloïde leichter in Wasser löslich sind, als das Chininoxalat, während bezüglich der reinen Alkaloïde das Umgekehrte gilt, so erklärt sich damit das Wesen dieser Methode von selbst. Sie hat den Vorzug, dass die ausschlaggebende Reaction in dem Eintreten einer leicht wahrnehmbaren Trübung besteht, andererseits erfordert sie aber auch eine strenge Beobachtung von Zeit und Temperatur. Die Oxalatprobe kann auch direct für Chininhydrochlorat dienen.

Hydrochinin wird durch diese Probe erst bei einem Gehalte von 3 Proc., Cinchonin bei einem solchen von 1 Proc., Chinidin dagegen schon in einer

Menge von $^1/_2$ Proc. angezeigt. Hiernach könnte es scheinen, als ob diese Oxalatprobe durch ihre geringe Empfindlichkeit gegen Hydrochinin sehr an Werth verliere, es kommt ihr aber hierbei der Umstand zu statten, dass sie weit empfindlicher gegen Hydrochinin wird, sobald gleichzeitig etwas Cinchonidin zugegen ist, ein Fall, welcher ja praktisch stets zutrifft. Ist nur 1 Proc. Hydrochininsulfat vorhanden, so entsteht bei gleichzeitiger Anwesenheit von ebensoviel Cinchonidinsulfat sofort Ausscheidung durch Natron.

„Ueberblickt man Alles, was im Laufe der langen, und wie es scheint, momentan zu einem gewissen Stillstand, wenn nicht Abschluss gekommenen Erörterungen sich an positiven oder negativen Erfahrungen ergeben hat, so steht in erster Linie die Thatsache, dass die Kerner'sche Probe, nach Vorschrift unserer Pharmakopöe angestellt, sehr bedeutende Mengen von Cinchonidin übersehen lässt. Sie, sowie die Hesse'sche können so modificirt werden, dass bei ihrer Anwendung 2 und mehr Procent Cinchonidin ausgeschlossen sind.

Unter dem Schutze der zu laxen Probe der deutschen Pharmakopöe sind für den deutschen Consum weniger reine Chininsulfate erzeugt worden, als man sie nach den hierin strengeren Ländern lieferte. Da die Hesse'sche Probe für Chinidin nicht empfindlich genug ist, die Kerner'sche nicht eine eintretende Trübung, sondern eine schwerer richtig zu fassende Aufhellung als entscheidenden Vorgang benutzt, so hat die Oxalatprobe, welche von diesen beiden Nachtheilen frei ist, Vorzüge vor jenen. Sie kann also mindestens ebenso gut, als jene in ihrer modificirten Form, zum sicheren Nachweis von Nebenalkaloïden benutzt werden, sobald deren Menge eine ziemlich niedergehaltene, etwa bei 2 Proc. liegende Grenze überschreitet. Dagegen ist eine einfache quantitative Bestimmungsmethode der Nebenalkaloïde, speciell des Cinchonidins, noch nicht gefunden.“ (*Pharm. Centralh.* 28, *No. 30 und 31.*)

Emplastrum Hydrargyri sine Terebinthina. — Um dem Wunsche der Aerzte nach einem terpentinfreien, nicht reizend wirkenden, Quecksilberpflaster nachzukommen, stellt V. Tobisch das Pflaster in der Weise her, dass er direct aus Oelsäure und Bleiglätte in der bekannten Weise das Emplastrum Lithargyri bereitet und mit diesem die nöthige Menge Quecksilber unter Erwärmen im Wasserbade verreibt. Gegen diese Bereitungsweise wendet E. Dieterich ein, dass das in jedem Oelsäurepflaster enthaltene freie Elaïn mit dem Quecksilber mehr oder weniger Oleat bildet und dass eine Extinction des Quecksilbers mit der ganzen Pflastermasse so wenig rationell ist, dass nur ein sehr geringen Anforderungen entsprechendes Präparat geliefert werden kann. Er empfiehlt, das terpentinfreie Quecksilberpflaster in folgender Weise herzustellen:

187 g Hydrargyrum, allmählich zugesetzt, verreibt man mit 40 g Unguentum Hydrargyri cinereum; andererseits schmilzt man 673 g Emplastrum Lithargyri und 100 g Cera flava zusammen, rührt bis zum Dickwerden und mischt die Quecksilberverreibung unter. Man bringt das Pflaster auf nasses Pergamentpapier und rollt aus, sobald die nöthige Abkühlung eingetreten ist.

Beiläufig macht E. Dieterich noch darauf aufmerksam, dass, wenn wie im vorliegenden Falle Bleipflaster als Basis zu anderen Pflastern verwendet werden soll, dieses immer möglichst glycerin- und wasserfrei sein muss. Dies gilt besonders auch für Heftpflaster; ein gutes, nicht austrocknendes Heftpflaster wird nur mit Bleipflaster erhalten, welches vier- bis fünfmal mit Wasser ausgewaschen und dann scharf (bei einer Dampfspannung von 2—3 Atmosphären) getrocknet worden ist. (*Pharm. Centralh.* 28, *353.*)

Der Feuchtigkeitsgehalt des Moschus. — Die Pharmakopöe schreibt bekanntlich vor, dass der Moschus vor der Ingebrauchnahme desselben im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet werde, bis er keinen Gewichtsverlust mehr erleidet. Es sind noch nirgends Mittheilungen gemacht worden

über die Höhe des dabei stattfindenden Gewichtsverlustes; um daher einmal das Verhalten eines guten Moschus bei der Trocknung im Exsiccator kennen zu lernen, wurden von G. Vulpius 20 g auserlesene Klümpchen des Beutelinhaltes, welche schon an und für sich hübsch trocken schienen, am 17. April in den Exsiccator gebracht. Sie verloren darin bis zum 25. April 0,9 g = 4,5 Procent, bis zum 9. Mai weitere 1,1 g = 5,5 Procent und bis zum 20. Juni abermals 0,5 g = 2,5 Procent, im Ganzen also innerhalb 64 Tagen 2,5 g oder 12,5 Procent des ursprünglichen Gewichts. Bei Feststellung des Taxpreises dürfte das Ergebniss einer so vollständigen Trocknung stark in's Gewicht fallen. Eine weitere Frage ist die, ob der von der Pharmakopöe normirte Maximalaschengehalt von 8 Procent sich auf frischen oder getrockneten Moschus bezieht. In letzterem Falle ist die erhobene Forderung eine ziemlich strenge. (*Apoth. Zeitung 87, 256.*)

Löslichkeitstabelle einiger Anilinfarbstoffe. — Bei der immer weiter gehenden Verbreitung bacteriologischer Untersuchungen kommt auch der Apotheker häufig in den Fall, die für diese Untersuchungen benöthigten Färbeflüssigkeiten, besonders concentrirte alkoholische oder wässerige Lösungen von Anilinfarbstoffen herstellen zu müssen. Um dies zu erleichtern und vor Verlusten zu wahren, hat A. Brunner eine Löslichkeitstabelle einiger der gebräuchlichsten Theerfarbstoffe aufgestellt, die bei der nicht immer gleichmässigen Zusammensetzung genannter Körper auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch machen kann, aber zu dem angegebenen Zwecke völlig genügen dürfte.

	Wasserlöslich Proc.	Spiritoslöslich Proc.
Aethylorange . . .	0,02	fast unlöslich
Aurin	fast unlöslich	40
Bismarckbraun . . .	3	0,35
Corallin	2	0,5
Dahliablau	4	1
Eosin	2	1
Fuchsin	0,3	10
Gentianaviolett . . .	1,5	3
Luteolin	0,25	0,6
Magentaroth	0,2	2,5
Malachitgrün	4	5
Manchestergelb . . .	2	0,15
Methylenblau . . .	3	1,5
Methylgrün	7	0,25
Methylviolett	2	1,5
Safranin	0,6	0,4
Tropaeolin 00 . . .	0,05	0,1
Vesuvin	2	0,2

Ueber die Löslichkeit weiterer zur Färbung von mikroskopischen Präparaten benöthigter Körper, wie Hämatoxylin, Pikrinsäure etc. sind Angaben in der einschlägigen Literatur leicht zu finden. (*Pharm. Centralh.* **28**, *385.*)

Bequeme Methode zur Entwickelung reinen Schwefelwasserstoffs. — Bekanntlich ist ein durch Glühen von Gyps mit Kohle, mit oder ohne Zusatz von Roggenmehl (siehe weiter unten) bereitetes Schwefelcalcium das geeignetste Präparat, um daraus durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure, reines, namentlich auch arsenfreies Schwefelwasserstoffgas zu gewinnen. Die dabei auftretende Schwierigkeit, einen gleichmässigen und regulirbaren Gasstrom zu erhalten, lässt sich nach R. Fresenius sehr einfach beseitigen, wenn man das von Cl. Winkler (vergl. Archiv, Aprilheft, Seite 313) zur Entwickelung von Chlorgas aus Chlorkalk angewandte Princip auf Schwefelcalcium überträgt.

Man reibt zu diesem Behufe 4 Th. Schwefelcalcium mit 1 Th. gebranntem Gyps innig zusammen, setzt soviel Wasser zu, dass man einen ganz dicken Brei erhält, bringt diesen in flache, viereckige Papierkapseln, ebnet mit einem Porzellanpistill und lässt die Masse erhärten. Die aus den Kapseln genommenen, etwa 15 mm dicken, noch feuchten Scheiben zerschneidet man zu Würfeln und trocknet dieselben in gelinder Wärme. Zur Zersetzung des Präparates benutzt man den Kipp'schen Gasentwickelungsapparat, unter Anwendung verdünnter Salzsäure (1 + 1). Die Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases erfolgt dann leicht und gleichmässig; der Gasstrom lässt sich nach Belieben reguliren, auch durch Schliessung des Hahns ganz unterbrechen. Die Würfel zerfallen längere Zeit nicht. Nach Auflösung des Schwefelcalciums sinkt der Gyps in der Salzsäure nieder und setzt sich auf dem Boden des Apparates ab.

Zur Darstellung von Schwefelcalcium empfiehlt R. Otto in seiner Anleitung zur Ausmittelung der Gifte folgende Methode: Man macht aus 7 Th. entwässertem Gyps, 3 Th. Kohlenpulver und 1 Th. Roggenmehl mit Wasser einen steifen Brei, formt daraus Kugeln oder Cylinder, trocknet dieselben völlig aus und glüht sie in einem hessischen gut bedeckten Tiegel bei starker Hellrothgluth. (*Zeit. f. analyt. Chemie* **26**, *339*.)

Ueber den Nachweis des Fahlberg'schen Saccharins (Ortho-Sulfaminbenzoësäure) im Weine. — Die enorme Süssigkeit des Saccharins lässt es nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass dasselbe in betrügerischer Absicht an Stelle von Zucker als Versüssungsmittel für Wein und andere Genuss- und Nahrungsmittel Verwendung finden wird. Was speciell den Wein betrifft, so sind zur Verbesserung des Geschmackes desselben so minimale Mengen Saccharin (nach Stutzer schmeckt eine Verdünnung von 1 : 10000 noch stark süss) nothwendig, dass sie im gewöhnlichen Gange der Weinanalyse dem Chemiker entgehen müssen, wenn er seine Aufmerksamkeit nicht ausdrücklich diesem Gegenstande zuwendet.

Nach C. Schmitt kann man zum Nachweise des Saccharins zunächst die Lösungsfähigkeit des Aethers benutzen, um nach Abscheidung aller ebenfalls in den Aether übergehenden Bestandtheile des Weins das Saccharin in Substanz zu gewinnen und durch dessen charakteristischen Geschmack zu diagnosticiren. Es gelingt das sehr gut, wenn man den zur Trockne eingedampften ätherischen Auszug eines Weines mit heissem Wasser aufnimmt, mit Bleiessig behandelt, das überschüssige Blei durch Schwefelsäure abscheidet und die Schwefelsäure nach dem Filtriren unter Erhitzen mit Baryumcarbonat neutralisirt. Die nach dem Abfiltriren des Baryumsulfats resultirende Flüssigkeit liefert bei Anwesenheit von Saccharin den rein süssen Geschmack des Saccharin-Baryums.

Der Nachweis mit der Zunge ist natürlich nicht ausreichend; um die Anwesenheit von Saccharin auch durch bestimmte chemische Reactionen festzustellen, empfiehlt Verf. das von Pinette aufgefundene Verfahren, das Saccharin in Salicylsäure überzuführen und die Reactionen dieser Säure für den Nachweis des Saccharins dienstbar zu machen. Man verfährt wie folgt: 100 ccm des stark angesäuerten Weines werden dreimal mit je 50 ccm einer aus gleichen Theilen bestehenden Mischung von Aether und Petroleumäther ausgeschüttelt und filtrirt direct nach Trennung der Flüssigkeiten aus dem Scheidetrichter. Gesammelt, versetzt man die 3 Auszüge mit etwas Natronlauge und verdampft fast zur Trockne. Den Rückstand erhitzt man in einem Silber- oder Porzellanschälchen eine halbe Stunde lang auf 250°. Die Schmelze löst man in Wasser, bringt die Lösung in einen Scheidetrichter, übersättigt mit Schwefelsäure und zieht die gebildete Salicylsäure mit 50 ccm Aether aus. Den filtrirten Auszug verdampft man bis zur Trockne, nimmt mit wenig Wasser auf und versetzt mit Eisenchlorid; enthielt der Wein Saccharin, so tritt die bekannte prachtvoll rothviolette Färbung auf. Es ge-

lingt auf diese Weise, noch 0,005 Proc. Saccharin, ja noch weniger mit Sicherheit nachzuweisen.

Selbstverständlich ist, dass wenn man mit der vorbeschriebenen Methode Saccharin nachweisen will, der Wein nicht von vornherein Salicylsäure enthalten darf und es hat deshalb stets der directe Salicylsäurenachweis, der ja leicht zu führen ist, vorauszugehen. Wäre Salicylsäure direct im Objecte nachweisbar, so würde zur Auffindung des Saccharins die Reischauer'sche Methode (Verdampfen des ätherischen Auszuges und vorsichtiges Schmelzen des Rückstandes mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Salpeter [6 : 1], wodurch der Schwefel in Schwefeläure übergeführt wird, welche als solche erkannt und sogar bei weniger als 0.1 Proc. Saccharin gewichtsanalytisch bestimmt werden kann) in Anwendung zu bringen sein. (*Repert. f. anal. Chemie 1887, Nr. 30.*) *G. H.*

Physiologische Chemie.

Ueber eine Verbindung des Hämatins mit dem Stickoxyd berichtet Georges Lenossier in den *Compt. rend. 104.* Stickoxdgas wird durch eine alkoholische Lösung von reducirtem Hämatin oder Oxyhämatin absorbirt und zeigt die entstandene Lösung, ebenso wie diejenige des Oxyhämoglobins, zwei Streifen zwischen D und E, auch wird sie nicht durch Reductionsmittel angegriffen, wohl aber durch Luftzutritt verändert, indem Oxyhämatin sich bildet und das Stickoxyd in Ammoniumnitrit sich verwandelt.

Das Kreatinin in normalem und pathologischen Harnen. — Pietro Grocco fand die tägliche Ausscheidung gesunder männlicher Personen zwischen 20 und 30 Jahren an Kreatinin, welches er nach Neubauer bestimmte, bei guter gemischter Diät, im Mittel von 15 Bestimmungen = 0,987 g; bei Reconvalescenten zweier Hospitäler im Mittel = 0,745 g und = 0,697 g. Bei Personen zwischen 67 und 76 Jahren betrug dieselbe nur 0,408 g bis 0,502 g und bei Säuglingen, mit reiner Milchnahrung, kann auch schon eine geringe Menge Kreatinin im Harn vorkommen. — Die Nahrung ist von grossem Einfluss auf die Kreatininausscheidung; im Hungerzustande wurden nur 0,1394 g ausgeschieden und die höchsten Zahlen bei reichlicher stickstoffhaltiger Kost gefunden (Hofmann). Verf. schreibt, entgegen der Ansicht von Hofmann, der Muskelarbeit einen grossen Einfluss auf die Kreatininausscheidung zu, nachdem er den 12stündigen Harn von 6 Soldaten, welcher sowohl während eines anstrengenden Marsches, als auch an dem darauf folgenden Ruhetage gesammelt wurde, untersucht hatte. Die 410 bis 630 g Harn des Marschtages enthielten 0,5824 bis 0,7308 g, während die 490 bis 670 g Harn des Ruhetages nur 0,4876 bis 0,5846 g Kreatinin enthielten. — Ferner ist diese Ausscheidung hoch bei Geisteskrankheiten mit Aufregung und bei fieberhaften Zuständen, niedrig bei Depressionszuständen, Siechthum, Diabetes mellitus und Nierenentzündündung. (*Aus Ann. di chim. e di farmacolog. durch D. ch. Ber. 1887, 10.*)

Ueber einen neuen pathologischen Harnfarbstoff berichtete Leube in dem *Sitzungsber. d. phys.-med. Ges. z. Würzburg 1886.* Der Harn einer an Knochenerweichung, Blasenentzündung und Nierenentzündung leidenden Person nahm beim Stehen an der Luft eine dunkelviolette bis schwarze Farbe an. Dieser amorphe Farbstoff löst sich in Aether und lässt sich dieser Lösung nicht durch Säuren, wohl aber durch verdünnte Lösungen von Alkalien entziehen; die alkalische Lösung ist braunroth, später gelb. Der Farbstoff ist ferner löslich in heissem Wasser, Chloroform, Benzol und Alkohol; die alkoholische Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt, färbt sich an der Luft aber wieder. Die Lösungen fluoresciren nicht und zeigen auch keine charakteristischen Spectralerscheinungen. (*Durch D. chem. Ber. 1887, 10.*)

Ueber einen neuen normalen Harnfarbstoff und über die Ausscheidung des Eisens aus dem Organismus von Pietro Giacosa. Das Chromogen des neuen Harnfarbstoffs tritt regelmässig im Harn des Menschen, Hundes und Kaninchens auf und kann durch Amylalkohol ausgeschüttelt und durch basisches Bleiacetat grösstentheils ausgefällt werden. Der Farbstoff wird durch Ausfällen des Harns mit neutralem Bleiacetat, Ausscheiden des Bleies mittelst Schwefelwasserstoff, Entfernen des letzteren durch Erhitzen und Versetzen der abgekühlten Flüssigkeit mit $^{5}/_{10}$ Salzsäure von 1,19 spec. Gew., gewonnen, indem das Gemisch, welches eine rosa Farbe angenommen hat, nach wenigen Minuten mit dem gleichen Volumen Amylalkohol ausgeschüttelt, nach spätestens einer Stunde der Amylalkoholauszug abgetrennt, mit Wasser gewaschen, der Amylalkohol verjagt, der Rückstand mit lauwarmem Wasser und Ammoniak gewaschen, getrocknet, dann mit absolutem Aether aufgenommen, der Aether verdunstet, der Rückstand wiederum mit lauwarmem Wasser und Ammoniak gewaschen, getrocknet und diese Operation so oft als nöthig wiederholt wird. Die so erhaltene braune Masse schmilzt bei 100—120°. Die Lösungen zeigen keine Absorbtionsstreifen, abweichend von denen des Uroroseïns von v. Nencki und Sieber. Die Lösungen in Aether und in Chloroform besitzen eine prächtige grüne Fluorescenz, die amylalkoholischen Lösungen fluoresciren nur schwach, die äthylalkolischen gar nicht. Giacosa's Farbstoff enthält 0,45 Proc. Asche, welche fast ganz aus Eisen besteht, er sieht in demselben ein bei der Abspaltung des Bilirubins aus Blutfarbstoff in der Leber sich bildendes Nebenproduct. (*Aus Ann. di chim. e di farmacol. durch D. chem. Ber. 1887, 10.*)

Studie über die physiologische Wirkung einiger aromatischer Substanzen in Beziehung auf ihre Constitution von Piero Giacosa (aus Ann. di chim. e di farmac.). Die Methylsalicylsäure ($CH^3O \cdot C^6H^4 \cdot COOH$) und zwar 0,05 g, 20 ccm faulendem Pankreasaufguss beigemischt, wirkte nur schwach antiseptisch, 0,12 g hielten einen Monat lang die Fäulniss ab. Sie wirkt auf Thiere auch in grossen Dosen nicht giftig. Sie scheint eine Bildung von Aetherschwefelsäure nicht zu veranlassen. — Die Anissäure wirkt noch schwächer antiseptisch und ist noch weniger schädlich für Thiere wie die Methylsalicylsäure. Beim Hunde geht sie unverändert in den Harn über, beim Menschen konnte in den ersten 24 Stunden, nach Zufuhr von 6 g anissaurem Natron 0,1314 g Anissäure und 1 g Anisursäure aus dem Urin gewonnen werden. — Die Protocatechusäure ($(HO)^2 \cdot C^6H^3 \cdot COOH$) rief bei Fröschen zu 0,1 g, bei Kaninchen zu 3—4 g keine erhebliche Störung hervor. Sie geht grossentheils als Aetherschwefelsäure, zum Theil als Brenzcatechin, zum kleinen Theil unverändert in den Harn über. — Das Anethol ($CH^3O \cdot C^6H^4 \cdot CH : CH \cdot CH^3$) ist zu wenig löslich in Wasser, um antiseptisch wirken zu können. 5 g tödteten ein Kaninchen, 5½ g in 5 Tagen riefen beim Hunde Erbrechen hervor. Beim Menschen störten 2 g den Appetit, verursachten Kopfweh und leichten Rausch; das Anethol bewirkt keine Vermehrung der Aetherschwefelsäuren, es wird im Organismus grösstentheils oxydirt. Die Rothfärbung, welche der betr. Urin mit Millon's Reagens giebt, scheint auf die Bildung von Oxysäuren hinzudeuten. Ein Theil wird zu Anissäure oxydirt, doch findet man nicht diese, sondern die Anisursäure im Harn. — Das Eugenol wirkt als Antisepticum stärker als Phenol; 0,25 % verhindern die Fäulniss von Harn und Bouillon. In getheilten Dosen werden vom Menschen 3 g in 12 Stunden ohne besondere Störungen vertragen, grössere Dosen bewirkten Schwindel und rauschartigen Zustand. In den Urin geht das Eugenol als Aetherschwefelsäure über. Das Eugenol bewirkt bei Gesunden und Kranken eine Herabminderung der Temperatur. (*Durch D. chem. Ber. 1887, 11.*

Ueber das Verhalten des Saccharins im Organismus von E. Salkowski. Das Saccharin wirkt schwach antiseptisch, doch beruht diese Wirkung grösstentheils auf seiner sauren Reaction, es stört ferner die Ein-

wirkung des Speichels und des diastatischen Pankreasfermentes auf Stärke sehr erheblich, aber auch nur in Folge seiner sauren Reaction, denn wenn man die Mischung mit Natriumcarbonat neutralisirt, so ist von einer solchen Wirkung nichts zu bemerken. Auf die Magenverdauung und Wirkung des Trypsins auf Eiweiss ist das Saccharin einflusslos. — Kaninchen und Hunde vertragen relativ sehr bedeutende Dosen von Saccharin längere Zeit hindurch ohne jede schädliche Wirkung, besonders auch ohne Einfluss auf die Ernährung. Schliesst man von den Versuchen an Hunden auf den Menschen, so dürften 10 bis 20 g Saccharin ohne Schaden genommen werden können. Da nun beim Menschen höchstens 0,1 bis 0,2 g täglich zur Anwendung kommen würden, so ist eine schädliche Wirkung ausgeschlossen. Am Hunde liess sich eine geringe Beschränkung der Darmfäulniss (Abnahme der gebundenen Schwefelsäure im Harn) durch Saccharin constatiren. Das Saccharin wird zum Theil als solches, zum Theil als Sulfaminbenzoësäure ausgeschieden. (*Aus Virchow's Archiv durch Rep. d. anal. Chem. 1887, 26.*)

Die Verdauung des Fleisches im normalen Magen von A. Cahn. Bei den mit Carnepurapulver angestellten Versuchen wurde die Salzsäure, das Wasser, der Trockenrückstand, das Syntonin, das Pepton und das ungelöste Fleischpulver bestimmt. Schon nach einer halben Stunde nach der Nahrungsaufnahme bildete sich eine sehr grosse Quantität Verdauungsproducte, deren absolute Menge zu dieser Zeit die grösste ist, die überhaupt während der ganzen Verdauungsperiode vorgefunden wird. Zugleich mit der Peptonisirung beginnt aber auch sofort die Entleerung des Magens und geht in der zweiten halben Stunde sehr schnell vor sich, wobei die Acidität nur wenig steigt und der relative sowohl, wie der absolute Peptongehalt sinkt. Weiterhin vollzieht sich die Entleerung des Magens in langsamerem und ziemlich gleichmässigem Tempo.

Der Syntoningehalt ist bei normaler Verdauung auffallend gering, das Syntonin bleibt jedoch bis zum Ende der Verdauung nachweisbar. In der ersten Zeit kommt auf eine Salzsäure von relativ geringer Concentration eine relativ grosse Menge von Verdauungsproducten und ist damit die Erklärung gefunden, warum grade in der ersten Verdauungsperiode die Salzsäure Methylviolett nicht blau färbt, sie also scheinbar fehlt. Eine halbe Stunde nach der Verdauung finden sich recht erhebliche Salzsäurewerthe. (*Aus Z. f. kl. M. 12. 1/2. — Durch Rep. d. anal. Chem. 1887, 26.*)

Können von der Schleimhaut des Magens auch Bromide und Jodide zerlegt werden? Von E. Külz. Maly hat auf Grund seiner Untersuchungen die Behauptung aufgestellt, dass bei der Einwirkung von Mono- und Dinatriumphosphat auf Natriumchlorid und Calciumchlorid Salzsäure frei werden kann und damit eine Erklärung für die bisher unerklärt gebliebene Salzsäurebildung im Magen gegeben. E. Külz, der die Versuche Maly's wiederholt hat, bestätigt die Richtigkeit derselben insoweit, als Salzsäure unter den erwähnten Verhältnissen in der That auftreten kann, indess glaubt Külz, dass die Behauptung: die Salzsäure entstehe wirklich auf diese Weise im Organismus, sich nicht mit vollster Bestimmung aussprechen lasse und dass daher die Maly'sche Theorie nicht imstande sei, alle die Magensaftsekretionen betreffenden Thatsachen zu erklären.

E. Külz hat nun die Frage zu beantworten versucht: ob freie Brom- und Jodwasserstoffsäure bei Verabreichung von Bromiden und Jodiden im Magensafte zu finden seien. Durch Versuche war nachgewiesen, dass die im Magensafte enthaltene Salzsäure nicht imstande ist, aus Bromiden und Jodiden die bezüglichen Säuren frei zu machen, das selbst beim Erhitzen von Brom- resp. Jodkalium mit rauchender Salzsäure nicht geschah. E. Külz hat nun durch seine sehr eingehend beschriebenen Untersuchungen nachgewiesen, dass nach Einfuhr von Bromnatrium und Bromkalium, sowie von Jodkalium im Magensafte, neben Salzsäure, auch Brom- und Jodwasserstoffsäure auftreten und den Beweis erbracht, dass der thierische Organismus in

der That nicht nur Chloride, sondern auch Bromide und Jodide zu zersetzen vermag. (*Aus Zeitschr. f. Biol. 23 durch Rep. d. anal. Chem. 1887, 28.*)

Ueber Schwefelwasserstoff im Harn von Friedrich Müller. In den meisten Fällen ist die Hydrothionurie als die Folge einer, durch Mikroorganismen veranlassten, Schwefelwasserstoffgährung des Harns aufzufassen. Es entsteht dabei der Schwefelwasserstoff nicht aus dem Eiweiss, Cystin oder Rhodankalium, auch nicht aus den Sulfaten, denn in dem von Schwefelsäure befreiten Harn tritt, wenn derselbe mit Schwefelwasserstoffpilzen inficirt wird, eine ebenso starke Schwefelwasserstoffentwicklung ein, als in dem ursprünglichen Harne. Es kommen aber auch die Hyposulfite nicht in Betracht, so dass nur die unbekannten Körper des „neutralen Schwefels" als die Muttersubstanz des Schwefelwasserstoffes anzusehen sind.

Da normaler Harn, wenn er mit starkem Schwefelwasserstoffwasser versetzt wird, selbst bei Luftabschluss, diesen zu Wasser und Schwefel oxydirt und es nicht gut denkbar ist, dass bei Hydrothionurie noch grössere Quantitäten Schwefelwasserstoff entstehen, als im gesunden Harn binnen Kurzem verschwinden können, so muss man schliessen, dass der Harn, welcher bei Hydrothionurie Schwefelwasserstoffreaction ergiebt, die Fähigkeit verloren habe, den Schwefelwasserstoff zu oxydiren.

Nun befinden sich aber alle schwefelwasserstoffhaltigen Urine im Zustande der Zersetzung und haben reducirende Eigenschaften und wenn man zu solchem zersetzten Harn, der also frei von Schwefelwasserstoff ist, solchen hinzusetzt, so bleibt die Reaction längere Zeit bestehen. Es ist daher klar, dass in den zersetzten Urinen aller disponible Sauerstoff von den Bakterien in Anspruch genommen wird, so dass eine Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Wasser und Schwefel nicht stattfinden kann. (*Aus Berl. Kl. Wchsch. 24 durch Rep. d. anal. Chem. 1887, 32.*)

Untersuchungen über die Glykuronsäure von Hans Thierfelder. Bekanntlich stellten (1879) Schmiedeberg und Meyer aus dem Urin von Hunden, denen Campher eingegeben war, eine schön krystallisirende Substanz dar, die als das Anhydrid einer Säure von der Zusammensetzung $C^6H^{10}O^7$ sich erwies und welcher sie den Namen „Glykuronsäure" gaben. Verf. hat dieser Säure ein eingehendes Studium zugewendet und die Resultate seiner Untersuchungen in einer ziemlich umfangreichen Arbeit niedergelegt, in welcher er zunächst eine Methode der Darstellung giebt, dann die Glykuronsäure und ihre Salze, ihre Verbindung mit Phenylhydrazin und mit Benzoylchlorid, die specifische Drehung ihres Anhydrids und ihres Kalisalzes, ihre Reductionsfähigkeit, sowie die Einwirkung von Brom, Natriumamalgam, Mineralsäure und Alkalien bespricht. (*Zeitschr. f. physiol. Chem. XI, 5.*)

In seiner Abhandlung **Untersuchungen über die Xanthinkörper des Harns** empfiehlt Georg Salomon zur Darstellung des Hypoxanthins, eines normalen Bestandtheiles des menschlichen Harnes, zehnmal je 50 Liter Harn mit Ammoniak zu versetzen, von den Erdphosphaten abzufiltriren, das Filtrat mit Silbernitrat zu fällen, den flockigen Niederschlag auszuwaschen, mit H^2S zu zerlegen, das Filtrat vom Schwefelsilber über freiem Feuer einzudampfen, dann die vereinigten Ausbeuten aus den 500 Litern Harn auf ein Volumen von 2 Litern einzuengen, wobei sich die Harnsäure in Form von Uraten fast vollständig ausscheidet. Das Filtrat wird stark alkalisch gemacht, von ausgeschiedenen Phosphatresten abfiltrirt, wieder mit Silbernitrat gefällt, der gut ausgewaschene Niederschlag unter Zusatz von etwas Harnstoff in möglichst wenig heisser Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. gelöst und die heisse Lösung filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich salpetersaures Silber-Hypoxanthin aus, das durch ein- oder mehrmaliges Umkrystallisiren aus heisser Salpetersäure, unter Harnstoffzusatz, gereinigt und mit H^2S zerlegt wird. Das Filtrat, unter Zusatz von Ammoniak, auf ein kleines Volumen

eingedampft, scheidet nach längerem Stehen Hypoxanthin ab. (*Zeitschr. f. physiol. Chem. XI, 5.*)

Ueber eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Glycerins von R. Dietz. Alle bisher empfohlenen quantitativen Glycerinbestimmungsmethoden führen bekanntlich schliesslich dahin, dass das Glycerin so, wie es durch Verdunstung aus den Lösungsmitteln zurückbleibt, in Substanz getrocknet und gewogen wird. Das so erhaltene Glycerin ist aber keine reine Substanz und daher die Bestimmung eine ungenaue. Nun hat E. Baumann vor Kurzem auf den Benzoësäure-Ester, also auf eine zur quantitativen Bestimmung sehr geeignete Glycerinverbindung hingewiesen und Verf. hat es sich zur Aufgabe gestellt, zu untersuchen, unter welchen Bedingungen diese Reaction quantitativ verläuft und in welcher Weise sich dieselbe praktisch zur Glycerinbestimmung verwerthen lässt. Die Versuche wurden mit Glycerin-Lösungen von bekanntem Gehalt angestellt. Es wurden 0,1 Glycerin in 10 bis 20 ccm Wasser gelöst, in einem Kolben mit 5 ccm Benzoylchlorid und 35 ccm Natronlauge von 10 Proc. versetzt und damit 10—15 Minuten lang, unter öfterem Abkühlen und ohne Unterbrechung geschüttelt. Die sich abscheidende Benzoylverbindung wurde nach dem Zerreiben mit der alkalischen Flüssigkeit und kurzem Stehen auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und im Filter bei 100° 2 bis 3 Stunden lang getrocknet.

Es wurden erhalten:

aus 0,1	Glycerin	+ 10	ccm	Wasser	= 0,384	g	Ester,
- 0,1	-	+ 10	-	-	= 0,381	-	-
- 0,1	-	+ 10	-	-	= 0,393	-	-
- 0,1	-	+ 10	-	-	= 0,387	-	-
- 0,1	-	+ 10	-	-	= 0,390	-	-
- 0,1	-	+ 10	-	-	= 0,382	-	-
- 0,1	-	+ 20	-	-	= 0,385	-	-
- 0,1	-	+ 20	-	-	= 0,380	-	-
				im Mittel	= 0,385	g	Ester.

Es wurden bei anderen Versuchen etwas höhere Zahlen erhalten, als das alkalische Filtrat noch ein zweites Mal mit Benzoylchlorid und Natronlauge in gleicher Weise behandelt wurde: nämlich im Mittel 0,395 Ester. Im zweiten Filtrat war kaum noch eine Spur Glycerin nachzuweisen.

Aus den vorstehenden Resultaten ist ersichtlich, dass unter den angegebenen, leicht zu beobachtenden Verhältnissen stets dieselbe Quantität des Estergemenges erhalten wird und dass geringe Unterschiede in der Concentration der Glycerinlösung auf das Resultat ohne Einfluss sind. Verf. hat ferner durch Analyse nachgewiesen, dass dieses Estergemenge vorzugsweise aus Tribenzoat besteht, was übrigens auch schon aus der erhaltenen Ausbeute beim Vergleich mit den theoretischen Zahlen ersichtlich ist. Aus 0,1 g Glycerin: berechnet für Tribenzoat: 0,439; berechnet für Dibenzoat: 0,326; erhaltenes Estergemenge: 0,395. — In Lösungen mit wesentlich mehr als 2 Proc. Glycerin verläuft die Esterbildung nicht mehr quantitativ, indem etwas weniger Benzoat, als zu erwarten ist, gefunden wird.

Um nun das Glycerin in Getränken quantitativ als Benzoylverbindung zu bestimmen, ist es nothwendig, dass dasselbe vorerst nach einer der bekannten Methoden isolirt wird und dann die bereits erwähnten Verhältnisse des Gehaltes (nicht über 0,2 g) und der Concentration (0,50 bis 1 Proc. Lösung) hergestellt werden. Da die Kohlehydrate bei Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge ebenfalls in Wasser und Alkalien unlösliche Ester liefern, so ist bei dieser Glycerinbestimmung auf ihre völlige Entfernung besondere Sorgfalt zu verwenden und gelingt dies dadurch, dass die mit Kalkmilch zur Trockne verdampfte Flüssigkeit mit Alkohohl ausgezogen und diese das Glycerin enthaltende alkoholische Flüssigkeit mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Aether gemischt wird. Diese, am besten in einem Kolben auf dem

Wasserbade verdampfte ätherische Lösung hinterlässt das Glycerin, das — je nach der Menge — in soviel Wasser aufgenommen wird, dass annähernd eine 1—2procentige Lösung entsteht und wird für die Ueberführung in Benzoat eine Quantität derselben verwendet, die nicht wesentlich mehr als 0,2 g Glycerin enthält. Verf. giebt dann noch Verhaltungsmaassregeln bei Ausführung von Glycerinbestimmungen in 1) ausgegohrenen, zuckerarmen Weiss- und Rothweinen, 2) in Süssweinen, 3) in Bieren, und fasst schliesslich die Vortheile der neuen Methode der quantitativen Glycerinbestimmung als Benzoat in den 3 Sätzen zusammen:

1) die raschere und leichtere Ausführung, die geringere Gefahr von Verlusten, da man mit kleineren Flüssigkeitsmengen operirt und eine nicht flüchtige Substanz wägt.

2) Die Wägung nicht hygroskopischer, fester chemischer Verbindungen.

3) Die Beimengung von Salzen, stickstoffhaltigen Stoffen und anderen Verunreinigungen sind durch den Gang der Methode ausgeschlossen. (*Zeitschr. f. physiol. Chem. XI, 5.*)

Ueber das Freiwerden von gasförmigem Stickstoff bei Fäulnissprocessen berichtet Alex. Ehrenberg in der *Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. XI, Heft 5, Seite 438—471,* auf deren interessanten Inhalt wir hinweisen, indem wir die Resultate der Versuche des Verfassers in Folgendem kurz zusammenfassen:

Während der Fäulniss organischer stickstoffhaltiger Stoffe bei Abwesenheit von Sauerstoff und bei Zersetzung derselben unter Anwesenheit reichlicher Mengen dieses Gases ist eine Entwicklung von freiem Stickstoff nicht zu beobachten; im ersteren Falle sind Sumpfgas und Kohlensäure, im letzteren Kohlensäure allein die gasförmigen Producte. Auch bei der weiterhin in Gegenwart von Sauerstoff stattfindenden Ueberführung der Ammonsalze in Nitrate lässt sich das Auftreten freien Stickstoffs nicht constatiren; befinden sich jedoch in bei Sauerstoffmangel faulenden organischen Gemischen Nitrate, so wird der Stickstoff dieser letzteren zum Theil in Gasform in Freiheit gesetzt und eine Entwicklung von Sumpfgas tritt erst nach erfolgter Zersetzung derselben ein. *P.*

C. Bücherschau.

Abriss der chemischen Technologie mit besonderer Rücksicht auf Statistik und Preisverhältnisse. Von Dr. Chr. Heinzerling, Docent am Polytechnikum in Zürich. Cassel und Berlin 1887. Verlag von Theodor Fischer.

Die im Archiv schon zweimal kurz besprochene Technologie von Heinzerling erscheint in äusserst prompter Aufeinanderfolge der Lieferungen, von denen heute 3—5 mir vorliegen. Dieselben behandeln die Färberei, Seifenfabrikation und Zuckerfabrikation, die Bierbrauerei, die Behandlung des Weines und die Conservirung des Fleisches und der Eier, ferner die Stärke- und Spiritusfabrikation. Daran reihen sich die Genussmittel: Kaffee und Kaffeesurrogate, Thee, Cacao und Chocolade und endlich Tabak; den Schluss bilden die Abhandlungen über Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Schwefelsäure, Kochsalz und über die Soda-, Salzsäure- und Chlorkalkfabrikation. Alle Artikel sind mit einem ungemein reichhaltigen statistischen Material ausgestattet, so dass sie auch in dieser Hinsicht des Interessanten ungemein viel darbieten. Möge die Verbreitung des Werkes dem Verfasser ein Aequivalent bieten für die äusserst mühsame und ebenso sorgfältige Arbeit.

Geseke. Dr. *Jehn.*

E. Erlenmeyer's Lehrbuch der organischen Chemie. Zweiter Theil. Die aromatischen Verbindungen. Begonnen von Dr. Richard Meyer, fort-

gesetzt von Dr. Heinrich Goldschmidt, Professor am eidgen. Polytechnikum in Zürich. Sechste Lieferung. Leipzig. C. F. Winter'sche Verlagshandlung. 1887.

Erlenmeyer's Lehrbuch der organischen Chemie, dessen Abtheilung: Aromatische Verbindungen Prof. Goldschmidt bearbeitet, ist schon mehrfach im Archiv besprochen worden. Es sei deshalb nur kurz bemerkt, dass in der vorliegenden sechsten Lieferung in der gewohnten, vorzüglichen Weise die Homologen des Anilins, die Toluidine, Xylidine u. s. w. behandelt werden.

Geseke. Dr. *Jehn.*

Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesättigten Verbindungen von Johannes Wislicenus, ord. Mitglied der Kgl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften. Des 14. Bandes der Abhandlungen der mathematisch-physischen Klasse der Kgl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften. Nr. 1. Mit 186 Figuren. Leipzig 1887. S. Hirzel.

Verf. führt aus, dass die Theorie von der räumlichen Lagerung der Elementaratome in organischen Verbindungen nothwendig dahin erweitert werden muss, dass die geometrische Stellung der Atome zur Erklärung von Isomerien herangezogen werden muss, und zeigt dann durch eine Reihe von Beispielen die Anwendung dieser Hypothese.

Ein näheres Eingehen auf die in theoretischer Hinsicht hochinteressante Schrift erscheint an dieser Stelle nicht angezeigt.

Geseke. Dr. *Jehn.*

Handwörterbuch der gesammten Medicin. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrten herausgegeben von Dr. A. Villaret. Zwei Bände. 1. Lieferung. Stuttgart, Ferd. Enke, 1887. Erscheint in 18—20 Lieferungen (je 5 Bogen grössten Lexikon-Octavs) à 2 Mark.

Das Werk hat sich die Aufgabe gestellt, dem praktischen Arzte, der neben der Erfüllung seiner täglichen Berufspflicht wohl kaum im Stande ist, der gegenwärtigen enormen Entwickelung der medicinischen Wissenschaften Schritt für Schritt zu folgen, über die neuen Erscheinungen in seiner Wissenschaft unter gleichmässiger Berücksichtigung aller Nebenzweige, in klarer, knapper und doch erschöpfender Form Belehrung zu bieten. Es ist für den Arzt geschrieben, gewährt aber nicht minder dem Apotheker in mannigfachster Weise Gelegenheit, sich zu belehren. Höchst instructiv wird das Handwörterbuch dadurch, dass auf die Etymologie besonderer Werth gelegt worden ist; dieselbe umfasst ausser den rein medicinischen auch die zugehörigen chemischen, botanischen, physikalischen u. s. w. Bezeichnungen und wird so erschöpfend und zuverlässig gegeben, dass ihm darin kein anderes ähnliches Werk gleichkommt. Die Hinzufügung der correcten französischen, englischen und italienischen Ausdrücke wird sich gleichfalls als sehr nützlich erweisen.

Dresden. *G. Hofmann.*

Etiketten für Pflanzen-Sammlungen. Zusammengestellt von Emil Fischer. 2. verbesserte u. verm. Auflage. Leipzig, Oskar Leiner. ℳ 1,50.

Die in Farbendruck ausgeführten sauberen Etiketten sind dem in 5ter Auflage erschienenen „Taschenbuche für Pflanzensammler" des Verf. angepasst. Sie sind nach dem Linnéschen System geordnet, enthalten in grösseren Lettern und schärferem Druck den lateinischen Namen und die natürliche Familie, in kleinerem den deutschen, daneben die Angaben von Klasse und Ordnung, sowie auch Rubriken für Fundort und Fundzeit. Vertreten sind nur die wichtigeren einheimischen Familien und häufiger auftretenden Species, reichen aber für den angehenden Sammler aus, verleihen durch richtige, gleichmässige und vollständige Bezeichnung der Pflanzen dem Herbarium

nicht nur ein empfehlendes Aussehen, sondern auch einen höheren Werth, und veranlassen dadurch zu weiterem fleissigen Sammeln. *Bertram.*

Gaea. Natur und Leben. Centralorgan zur Verbreitung naturwissenschaftlicher und geographischer Kenntnisse etc. Von Dr. Herm. Klein. Leipzig. Ed. Heinr. Meyer. 23. Jahrgang, Heft VII u. VIII.

Das erstere beginnt mit einer gedrängten Wiedergabe eines Berichtes über eine von Snouck Hurgranje aus Leiden ausgeführte Forschungsreise nach Mekka, in dem sich derselbe über Land und Leute ausspricht. Von Originalarbeiten ist zunächst zu erwähnen eine Abhandlung von Oberforstrath Braun „die Entstehung der fossilen Brennstoffe und einiger verwandten Gebilde". Zunächst wird die Bildung von Anthracit und Steinkohle besprochen unter Anknüpfung von A. Astronomische Betrachtungen, B. unter Berücksichtigung der chemischen, C. der physikalischen, meteorologischen, geologischen und botanischen Gesichtspunkte. Darauf folgt II. der Torf, bei dessen Bildung nach Ansicht des Verf. der Frost insofern ein wichtiger Factor, als bei hinlänglicher Feuchtigkeit durch denselben zunächst im Winter eine Zerreissung und Trennung des Wurzelwerks erfolgt und ferner durch denselben die weiterfortschreitende Zersetzung desselben in die Endproducte — Kohlensäure, Wasser etc. — verhindert wird, also eine mechanische und eine chemische Wirkung äussert. — Dr. H. Klein, der Herausgeber, giebt S. 412—14 über die am 19. Aug. eintretende totale Sonnenfinsterniss nähere Notizen, die folgenden S. bringen weitere Beiträge zu der Statistik der Blitzschläge in Deutschland, Prof. Dr. Emsmann berichtet über ein neues submarines Schiff und amerikanische und deutsche Torpedoboote. Unter der Rubrik „neue naturwissenschaftliche Beobachtungen und Entdeckungen, vermischte Nachrichten" wird wie bisher den Lesern der Zeitschrift in gedrängter Kürze Mittheilung von alle dem gemacht, was aus diesem Gebiete von besonderem Interesse. Beide Hefte bieten eine reiche Quelle der Anregung und Belehrung.

Jena. *Bertram.*

Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Professor Dr. W. Förster u. s. w. — Erste Abtheilung, 50. Lieferung enthält: Handbuch der Botanik. Neunzehnte Lieferung. — Breslau, Eduard Trewendt, 1887. 128 S. in gr. 8°. —

In vorliegender Lieferung gelangt Prof. Dr. Drude's treffliche Arbeit: „Die systematische und geographische Anordnung der Phanerogamen" zum Abschluss. Es wird der die Entwicklung der Florenreiche in den jüngeren Erdperioden behandelnde I. Abschnitt zu Ende geführt, indem folgende Florenreiche besprochen werden: a. tropische: 1) Tropisches Afrika; 2) Ostafrikanische Inseln; 3) Indisches Florenreich; 4) Tropisches Amerika. b. australe: 5) Südafrikanisches Florenreich; 6) Australisches Florenreich; 7) Andines Florenreich; 8) Neu-Seeland; 9) Antarktisches Florenreich. c. boreale: 10) Mittelmeerländer und Orient; 11) Inner-Asien; 12) Ost-Asien; 13) Mittleres Nord-Amerika; 14) Nordisches Florenreich. — Der II. Abschnitt umfasst die gegenwärtige Vertheilung der Ordnungen des Systems in den Florenreichen, während der III. sich über die biologische Pflanzengeographie als Theil der physikalischen Geographie verbreitet. — Auf diese hochinteressante Arbeit folgt eine durch zahlreiche gute Holzschnitte erläuterte Abhandlung von Dr. A. Zimmermann über „Die Morphologie und Physiologie der Pflanzenzelle", welche, soweit die 4 ersten Bogen bereits erkennen lassen, von nicht minder hohem Interesse zu werden verspricht. „Gestalt des Plasmakörpers", „Feinere Structur des Cytoplasmas", „Chemische Zusammensetzung des Cytoplasmas", „Nachweisung, Verbreitung, Gestalt und Funktion des Zellkernes", „Feinere Struktur und chemische Beschaffenheit des ruhenden

Kernes", „Kerntheilung und Kernverschmelzung", „Die Chromatophoren" und „Feinere Struktur, chemische Beschaffenheit und Einschlüsse der Chromatophoren", — bilden den Inhalt der in dieser Lieferung bearbeiteten 8 Kapitel. —

Zweite Abtheilung. 39. und 41. Lieferung, enthalten: Handwörterbuch der Chemie. Zwanzigste und einundzwanzigste Lieferung. Breslau. Eduard Trewendt, 1886 und 1887. Je 128 S. in gr. 8°. — Inhalt: „Glycoside" (Schluss), „Glyoxaline", „Gold", „Guanidin", „Harn", (Register des IV. Bandes), „Harnsäuregruppe", „Harnstoff", „Harze". — Bieten diese Artikel vorzugsweise dem chemischen Fachmanne ein weitgehendes Interesse, so dürfte die mit schönen Abbildungen geschmückte Abhandlung über „Gold" wohl für Jedermann lesenswerth sein, während der praktische Pharmaceut in den „Harzen" manches Neue und Wissenwerthe antreffen wird. Theilen wir aus letzterer Arbeit unseren Lesern mit, was über die Entstehungsweise der Harze hier gesagt ist . . . . „Die Pflanzenphysiologen und Chemiker geben verschiedene Erklärungen. Auf Grund mikroskopischer Befunde schliessen einige Botaniker (Karsten, Wigand u. A), dass einige Harze durch Desorganisation der Zellwände entstehen, also Umwandlungsproducte der Cellulose seien. Wiesner glaubt, dass auch die Stärkekörner des Zellinhalts das Material zur Harzbildung abgeben. Da die Harze, welche aus der Cellulose und den Stärkekörnern entstehen, Gerbstoff enthalten, so schliesst er weiter, dass dieser ein Mittelglied von Kohlehydraten und Harzen sei. Franchimont interpretirt seine Beobachtungen dahin, dass die Harze weder der Cellulose noch den Stärkekörnern ihre Entstehung verdanken, sondern Substanzen, welche Spaltungsproducte von Glycosiden oder Gerbsäuren durch die Luft sind. Nicht mit Unrecht, denn für die Gummiharze ist das sehr wahrscheinlich, da dieselben Zersetzungsproducte liefern, die auch aus Gerbstoffen, Phlobaphenen und Verbindungen von der Natur des Quercetins, Morins, Maclurins u. s. w. gewonnen werden. Zu ganz anderen Schlüssen kommen die Chemiker. Diese lassen die Harze entweder aus den ätherischen Oelen, den Terpenen, welche mehr oder weniger dieselben begleiten oder aus den Aldehyden entstehen." —

Zweite Abtheilung, 40. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Mineralogie, Geologie und Paläontologie. Dreizehnte (Schluss-) Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1887. 162 S. in gr. 8°. —

Diese über den gewöhnlichen Umfang hinaus starke Lieferung bringt nach dem Schluss von „Zeolithe" aus der Feder des Prof. Dr. Kenngott noch dessen letzten Artikel: „Zwillingsbildung" und dann die drei restirenden geologischen Aufsätze: „Die Vulkane", „Wasser, seine geologischen Wirkungen", „Zeitrechnung, geologische", deren Bearbeitung nach dem plötzlichen Hinscheiden des bewährten Mitarbeiters, Professor Dr. A. v. Lasaulx, Prof. Dr. A. Hoernes in Graz übernommen hatte. Diese Beiträge schliessen sich in der Behandlung würdig an den gediegenen Arbeiten des zu früh heimgegangenen hochverdienten Gelehrten. — Ein von dem Herausgeber, Prof. Dr. Kenngott, auf das Sorgfältigste ausgearbeitetes Register beschliesst das nun complett vorliegende ausgezeichnete Handwörterbuch der Mineralogie, Geologie und Paläontologie. — *A. Geheeb.*

Hager's Untersuchungen. Ein Handbuch der Untersuchung, Prüfung und Werthbestimmung aller Handelswaaren, Natur- und Kunsterzeugnisse, Gifte, Lebensmittel, Geheimmittel etc. Zweite umgearbeitete Auflage, herausgegeben von Dr. Hager und Dr. E. Holdermann. 14. Lieferung. (2. Bandes 5. Lieferung). Leipzig, E. Günther's Verlag, 1887. — In der vorliegenden Lieferung wird der Artikel Wein zu Ende geführt, dann folgen Bier, Aether, Alkohole, Chloroform, Glycerin, Zucker und Honig.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Das Archiv der Pharmacie,

Zeitschrift des deutschen Apotheker-Vereins,

welches in 14tägigen Heften erscheint, empfiehlt sich zur Aufnahme von **Inseraten.**

Zweimal monatlich an ca. 3100 Vereinsmitglieder versandt, ausserdem in Verkauf-, Tausch- und Frei-Exemplaren nicht nur in den übrigen europäischen, sondern auch überseeischen Ländern gelesen, sichert dasselbe den Inseraten eine ungewöhnlich grosse Verbreitung.

Das Archiv empfiehlt sich zur Aufnahme **jeder Art** von Anzeigen, ausgenommen solcher, welche schwindelhafte Geheimmittel anpreisen oder anstössigen Inhalts sind.

Auf zweckmässige Anordnung und Ausstattung der Inserate wird die nöthige Sorgfalt verwendet.

Gefällige Aufträge sind zu richten an die

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a/S.



Verbandflanelle
68 cm breit, p. Meter von 65 Pfg. an.
Verbandgaze
98/118 cm breit, p. Stück (40 m) von M. 5.— an.
Cambric und Callico.
Proben und Preisliste franco. (31)
Michael Baer, Wiesbaden.

Einwickelpapiere,
eleg. Farben, kräftig (nicht Celulose)
5 Ko. franco ℳ 5. (30)
Oberwesel a. Rh. **Fr. Reusch.**

Extr. fil.
100 gr. 4 Mark.
Dr. Weppen & Lüders,
Blankenburg a/Harz. (2)

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. September. 2

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 18. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 18.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

Ausgegeben den 30. September.

C. Bücherschau.

Anzeigen.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 18. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Beiträge zur Kenntniss der wichtigsten Opiumalkaloïde.

Von Dr. P. C. Plugge, Professor in Groningen.

Ueber das Verhalten der Salze der Opiumalkaloïde gegenüber den Alkalisalzen mit anorganischen Säuren.

Nachdem ich dargethan hatte, dass die schwachen Opiumalkaloïde (Narcotin, Papaverin und Narceïn) sich so schwer mit den organischen Säuren verbinden, dass sie — bei der Mischung der Lösungen ihrer Salze mit denen der Alkalisalze mit organischen Säuren — als reine Alkaloïde präcipitirt werden, während die Säure frei wird oder sich mit einem Ueberschuss des beigefügten Alkalisalzes verbindet, lag es auf der Hand auch dem Verhalten jener Alkaloïdsalze gegenüber einigen Alkalisalzen mit (mehrbasischen) anorganischen Säuren nachzuforschen. — Als Alkalisalze wurden bei dieser Untersuchung benutzt: Kaliumchromat, Natriumsulfit, Dinatriumphosphat, Natriumarseniat u. s. w.

Rücksichtlich der vorerwähnten, mit den Alkalisalzen organischer Säuren erzielten Resultate kam es mir wahrscheinlich vor, dass auch hier die schwachen Opiumbasen in freiem Zustande präcipitirt werden würden, die Säure sich mit einem Theil des Alkalimetalls verbinden und also ein saures Alkalisalz in Lösung bleiben würde, dass z. B. die Reaction zwischen Narcotinhydrochlorid und Kaliumchromat auf die folgende Weise geschehen würde:

$$2(C^{22}H^{23}NO^{7}, HCl) + 2K^{2}CrO^{4} = 2C^{22}H^{23}NO^{7} + 2KCl + K^{2}Cr^{2}O^{7} + H^{2}O.$$

Dass meine Voraussetzung richtig war, zeigte sich aus den folgenden Experimenten.

1) Diese Zeitschrift 1886, p. 993.

1) Kaliumchromat. Bei der Mischung von den Hydrochloriden der Opiumalkaloïde mit einer Lösung des Kaliumchromats bemerkte ich Folgendes: Die Lösungen der sogenannten starken Opiumbasen (Morphin, Codeïn und Thebaïn) wurden nicht präcipitirt bei einem Gehalt von $^1/_2 — 1^1/_2$ Procent Alkaloïdsalz, die schwachen Basen: Narcotin und Papaverin lieferten unmittelbar sehr starke Präcipitate bei der vorhin erwähnten Concentration und auch in den mehr verdünnten Lösungen (die Papaverinlösung wird bei einer Verdünnung von 1 : 2500 noch direct, bei 1 : 3 à 5000 noch nach einigem Stehen präcipitirt, die Narcotinlösung bei 1 : 5000 direct, bei 1 : 30000 noch nach langem Stehen). Die Narceïnlösung wird bei einem Gehalt von ca. 1 : 400 nicht praecipitirt. Zur Untersuchung mit stärker concentrirten Narceïnlösungen mussten die Flüssigkeiten erwärmt werden, was nicht ohne Einfluss auf den Gang der Reaction ist, wie wir später noch besprechen werden.

Bei der intensiv gelben Farbe der Kaliumchromatlösung scheinen auch die durch diese Flüssigkeit aus der Narcotin- und Papaverinlösung geschiedenen Präcipitate eine gelbe Farbe zu besitzen. Wormley[1] sagt denn auch: „Protochromate of potash throws down from aqueous solutions of salts of narcotine a yellow amorphous precipitate, which after a time becomes crystalline.“ Augenscheinlich hat Wormley auf die gelbe Farbe des Präcipitats geschlossen, ohne dieses vorher auf einen Filter gesammelt und mit etwas kaltem Wasser abgewaschen zu haben. Zeigt sich doch in diesem Falle, dass das Präcipitat in der That vollkommen weiss ist, indem eine nähere Untersuchung lehrt, dass dieses weisse Präcipitat sonst nichts als reines Narcotin ist. Dieses ergiebt sich auch aus den folgenden quantitativen Bestimmungen, deren Resultate zugleich darthun, dass man mit dem fraglichen Reagens das Narcotin sehr vollständig abscheiden kann.

1) 0,304 Gramm reinen Narcotins, in 60 ccm Wasser gelöst, (als — Hydrochlorid, was auch bei den folgenden Angaben, wobei von der Lösung des Alkaloïds in Wasser die Rede ist, stets der Fall ist, wenn sonst nichts erwähnt wird) gab bei der Mischung mit einem Ueberschuss von K^2CrO^4-Lösung gleich ein starkes Präcipitat, was nach zwölf Stunden Stehen auf einem gewogenen

---

1) Microchemistry of Poisons. New-York 1869, p. 510.

Filter gesammelt, abgewaschen, getrocknet und gewogen wurde. Die erhaltene Quantität Narcotin betrug 0,3015 oder 99,18 Procent der genommenen Quantität. Die Bildung von $K^2Cr^2O^7$ ergab sich direct bei der Mischung der Flüssigkeiten durch das Auftreten einer dunkleren gelben Farbe und auch später bei der colorimetrischen Vergleichung mit einer gleichen Quantität K^2CrO^4 in reinem Wasser. Wie zu erwarten war, gewährte das erhaltene Filtrat, selbst nachdem es geraume Zeit gestanden hatte, keine Trübung mit Ammoniak mehr, dem sehr empfindlichen Präcipitirungsmittel für Narcotin.

2) 0,532 Gramm Papaverin in ca. 70 ccm Wasser gelöst und mit einer reichen Quantität K^2CrO^4-Lösung gefällt, gab ein anfangs zähes und klebriges Präcipitat, das nach 48 Stunden hart wurde und alsdann auf einem Filter gesammelt werden konnte. Es bestand aus freiem Papaverin und die Quantität betrug 0,519 Gramm oder 97,56 Proc. (Aus dem Filtrat und dem Waschwasser wurde durch Ammoniak noch 0,009 Gramm Papaverin geschieden, sodass total 0,528 Gramm oder 99,25 zurückgewonnen wurde).

3) 0,1183 Gramm Papaverin, das auf die nämliche Weise behandelt wurde, gab 0,116 Gramm oder 98,05. In diesen beiden Fällen bestand das Präcipitat aus reinem Papaverin, zuweilen aber erhielt ich, fast ganz auf die nämliche Weise arbeitend, zähe, schwer zu behandelnde Massen, welche bei der Verbrennung mehr oder weniger Chromoxyd zurückliessen und also ein Papaverinchromat beigemischt zu enthalten schienen. Eine fortgesetzte Untersuchung belehrte mich, dass die Zusammensetzung des Präcipitats hier von der Temperatur und der Concentration der Flüssigkeiten abhängig ist und dass man stets ein reines und nicht zähes, sondern im Gegentheil gut krystallisirtes Präcipitat von reinem Papaverin erhält, wenn man diese Fällung bei Siedehitze verrichtet.

Es sei den folgenden Experimenten rücksichtlich der Untersuchung mit andern Alkalisalzen mit anorganischen Säuren hier ein Platz gewährt:

2) Natriumsulfit. Die Lösung von Na^2SO^3 präcipitirt die Lösungen von Morphin, Codeïn, Thebaïn (1 : 100) und Narceïn (1 : 400) nicht. Hingegen werden die Lösungen von Narcotin und Papaverin noch bei einer Verdünnung von 1 : 2500 direct und bei einer Verdünnung von 1 : 3000 resp. 1 : 4000 nach einigem Stehen präcipitirt. Es ergab sich, dass die abgeschiedenen Präcipitate aus reinem Papaverin und Narcotin bestanden.

3) Dinatriumphosphat. Die vorerwähnten Lösungen von Morphin, Codeïn, Thebaïn und Narceïn werden durch die Na^2HPO^4-Lösung nicht präcipitirt, die Lösungen von Papaverin und Narcotin gewähren aber noch Präcipitate bei einer Verdünnung von 1 : 2500 resp. 1 : 30000. Die gesammelten und mit kaltem Wasser abgewaschenen Präcipitate enthielten keine Phosphorsäure und verhielten sich weiter als reine Alkaloïde.

4) Natriumarseniat verhält sich auf die nämliche Weise wie das vorige Reagens. Die Lösungen der vier erstgenannten Alkaloïde werden nicht, die der zwei letztgenannten wohl präcipitirt (direct bei 1 : 2500 resp. 1 : 5000, nach einigem Stehen noch bei 1 : 4000 resp. 1 : 30000). Die abgeschiedenen Stoffe waren ganz frei von Arseniksäure und bestanden aus reinem Papaverin und Narcotin.

Noch viele andere Alkalisalze mit anorganischen Säuren wurden versucht, von denen ich hier nur noch erwähne, dass die neutral reagirenden Lösungen von Natriumphosphit und Natriummetaphosphat, so wie die schwach alkalisch reagirenden Lösungen von Natriumhyposulfit und Natriumhyphosphit die Narcotin- und Papaverinlösung (1 : 100) präcipitiren, hingegen in den Lösungen von Morphin, Codeïn und Thebaïn (1 : 100) kein Präcipitat oder keine Trübung verursachen.

Als eine Besonderheit des *Papaverins* gilt noch, dass seine Lösung (1 : 100) auch durch die concentrirten Lösungen von Kaliumnitrat und Natriumchlorid präcipitirt wird, welche die Narcotinlösung unverändert lassen. Das Kaliumnitrat, das aus der Papaverinlösung sehr schwer lösliches Papaverinnitrat abscheidet, wird demzufolge sich vielleicht als ein geeignetes Mittel herausstellen zur Unterscheidung und Scheidung des in so vieler Hinsicht übereinstimmenden Narcotins und Papaverins. Nähere Untersuchungen, womit ich mich jetzt beschäftige, werden die gewünschte Aufklärung darüber bringen.

Ueber das Verhalten von den Salzen der Opiumalkaloïde gegenüber Kaliumchromat und Kaliumbichromat.

Unsere Kenntniss des in dieser Ueberschrift genannten Verhaltens ist noch sehr mangelhaft, sodass eine nähere Untersuchung darüber mir sehr erwünscht erschien.

In den folgenden Zeilen werde ich der Reihe nach das Verhalten des Kaliumchromats und des Kaliumbichromats gegenüber den Hydrochloriden der sechs Opiumalkaloïde besprechen. Bei der Untersuchung der erhaltenen Verbindungen, wobei der Herr Student Orie mir mit ausgezeichnetem Fleisse half, habe ich abgestanden von einer Bestimmung des etwa anwesenden Krystallwassers, da es bei diesen, durch Einwirkung von Wärme (und Licht) leicht zersetzlichen Stoffen, oft sehr schwer hält, zwischen Krystallwasser und hygroskopischem Wasser zu unterscheiden.

I. Kaliumchromat.

1. Narcotin.

Wie wir schon in der vorigen Mittheilung erwähnten, wird durch $K^2 Cr O^4$ aus der Lösung von Narcotinhydrochlorid reines Narcotin abgeschieden, während Kaliumbichromat in Lösung bleibt:

$$2(C^{22}H^{23}NO^7, HCl) + 2K^2CrO^4 = 2C^{22}H^{23}NO^7 + 2KCl + K^2Cr^2O^7 + H^2O.$$

Aus einer Lösung mit 0,304 g Narcotin wurde 0,3015 g oder 99,18 Proc. präcipitirt.

2. Papaverin.

Bei der Mischung der zur Siedehitze erwärmten Flüssigkeiten scheidet sich ein weisses krystallinisches Präcipitat vom reinen Papaverin ab. Mischt man die kalten Lösungen, so entsteht ein Präcipitat, das sich bald als eine zähe, firnissartige Masse auf den Boden des Becherglases absetzt und sehr schwer gesammelt werden kann. Lässt man das Präcipitat 20—48 Stunden unter der Flüssigkeit stehen, so wird es hart und zerbrechlich und kann nur schwer abgelöst werden. Es zeigt sich denn auch, dass das also gesammelte und gut abgewaschene Präcipitat meistens freies Papaverin ist, wie wir schon in der vorigen Mittheilung durch quantitative Versuche dargethan haben. Zuweilen aber enthielt das auf ungefähr die nämliche Weise erhaltene Präcipitat augenscheinlich etwas Papaverinchromat; ich erhielt dann nämlich bei der Verbrennung einen kleinen oder grösseren Rest von Chromoxyd und auch die Farbe des Präcipitats war mehr oder weniger gelb. Ob in solchen Fällen, welche niedrige Temperatur und die Vermeidung eines Ueberschusses der K^2CrO^4-Lösung zu fördern scheinen, sich in der That ein nor-

males Papaverinchromat: $(C^{20}H^{21}NO^4)^2, H^2CrO^4$ neben dem reinen Papaverin abscheidet, ist noch sehr zweifelhaft.

Nicht unwahrscheinlich kommt es mir vor, dass dieses gelbe Präcipitat Papaverinbichromat: $(C^{20}H^{21}NO^4), H^2Cr^2O^7$ beigemischt enthält und dass die Reaction bei der Anwendung dieser äquivalenten Quantität K^2CrO^4 auf die folgende Weise stattfindet:

$$4(C^{20}H^{21}NO^4, HCl) + 2K^2CrO^4 = (C^{20}H^{21}NO^4)^2, H^2Cr^2O^7 + 2C^{20}H^{21}NO^4 + 4KCl + H^2O,$$

wobei nämlich erst, durch Einwirkung von einem Theil des Papaverinhydrochlorids auf das K^2CrO^4, Bildung von $K^2Cr^2O^7$ unter Abscheidung freien Papaverins und weiter, durch Einwirkung vom Reste des Papaverinsalzes auf das Kaliumbichromat, Bildung von Papaverinbichromat stattfinden würde, nach den zwei folgenden Gleichungen:

a. $$2(C^{20}H^{21}NO^4, HCl) + 2K^2CrO^4 = 2C^{20}H^{21}NO^4 + K^2Cr^2O^7 + 2KCl + H^2O,$$

und

b. $$2(C^{20}H^{21}NO^4, HCl) + K^2Cr^2O^7 = (C^{20}H^{21}NO^4)^2, H^2Cr^2O^7 + 2KCl.$$

Für diese Voraussetzung spricht wenigstens, dass man bei der Mischung von der Auflösung des Papaverinhydrochlorids mit der von $K^2Cr^2O^7$ (z. B. nach Reaction b) in der That ein gut krystallisirtes Papaverinbichromat erhalten kann, das wir später noch eingehender besprechen werden.

Goldschmiedt[1], der bei seinen ausführlichen Untersuchungen über Papaverin auch das Verhalten dieser Lösung gegenüber K^2CrO^4-Lösung versucht hat, kam zum nämlichen Resultat; er sagt: „Der Versuch, durch Umsetzung des Chlorhydrates mit neutralem chromsaurem Kalium, das neutrale Chromat des Papaverins darzustellen, war erfolglos, es bildet sich zwar hierbei ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich aber als Papaverin leicht erkennen liess, während die wässerige Lösung Kaliumbichromat und Chlorkalium enthielt. Goldschmiedt scheint nur die warmen Flüssigkeiten zu meinen.

3. Narceïn.

Die kalt gesättigte Lösung (ca. 1 : 400) wird nicht präcipitirt durch K^2CrO^4. Fügt man zu einer in der Siedehitze bereiteten

1) Monatshefte für Chemie Bd. VI (1885), p. 685.

concentrirten Lösung von Narceïnhydrochlorid eine gleichfalls erwärmte Lösung von K^2CrO^4, so tritt unmittelbar eine dunklere Farbe auf, sehr wahrscheinlich als Folge einer Bildung von $K^2Cr^2O^7$. Die Flüssigkeit bleibt aber in der Wärme klar, setzt aber bei der langsamen Erkaltung ein krystallinisches Präcipitat ab, worin man deutlich zwei verschiedenartige Stoffe unterscheiden kann. Man sieht nämlich zwischen den zierlich gebildeten gelben Krystallen eine grosse Anzahl kleiner, weisser, nadelförmiger Krystalle sehr wahrscheinlich von freiem Narceïn. Die gelben Krystalle bestehen aus Narceïnchromat oder Narceïnbichromat, was nicht leicht auszumachen war, da das freie Narceïn schwer aus der Mischung zu entfernen ist ohne das Chromat zu zersetzen. Dieses wurde u. a. versucht durch langes Abwaschen mit Alkohol enthaltendem Chloroform; ich hielt alsdann einen Rest übrig, wovon 0,408 g bei Verbrennung 0,01823 g oder ca. 4,5 Proc. Cr^2O^3 lieferten, während man für das neutrale Narceïnchromat berechnet 7,31 Proc. Cr^2O^3, für das Narceïnbichromat 13,34 Proc. Cr^2O^3. Augenscheinlich bestand also der abgewaschene Rest noch aus einem Gemische von freiem Narceïn mit einem der Chromate.

Während also aus den erwähnten Resultaten erhellt, dass durch Umsetzung der Alkaloïdlösungen mit der K^2CrO^4-Lösung keine Chromate der schwachen Opiumbasen erhalten werden können, bekommt man auf diese Weise wohl die Chromate von Thebaïn, Codeïn und auch von Morphin. Lösungen der letztgenannten Alkaloïde, die nur $^1/_2$ Proc. Alkaloïdsalz enthalten, werden nicht präcipitirt, die stärker concentrirten Solutionen (1—2 Proc.), kalt oder warm mit einer Lösung von K^2CrO^4 gemischt, scheiden aber gut krystallisirte neutrale Chromate ab.

4. Thebaïn.

Die Lösung des Thebaïnhydrochlorids (ca. 1 : 50) in der Kälte mit einer hinreichenden Quantität K^2CrO^4 gemischt, gab ein gelbes, schuppenförmiges krystallisirtes Präcipitat, das nach 24 Stunden auf einen Filter gesammelt, darauf abgewaschen und im Dunklen bei langsamer Erhöhung der Temperatur zu 100° C. getrocknet wurde.

Für Thebaïnchromat: $(C^{19}H^{21}NO^3)^2, H^2CrO^4$ berechnet 10,318 Proc. Cr^2O^3.

Bei Verbrennung gefunden:

I.	0,235 g der Verbindung lieferte	0,0245 g oder	10,425	Proc. Cr^2O^3,
II.	0,138 - - - -	0,014 - -	10,145	- -
III.	0,098 - - - -	0,010 - -	10,204	- -
		durchschnittlich	10,256	- -

5. Codeïn.

Die zweiprocentige Lösung des Codeïnhydrochlorids bleibt bei der Mischung mit einer concentrirten Lösung von K^2CrO^4 anfangs klar. Nach einigen Minuten aber beginnt die Abscheidung von zierlich gebildeten Bündeln gelber, glänzender Krystalle. Nach vorsichtigem Trocknen, ohne Zutritt des Lichtes, erst bei 30 bis 40°, später bei 80—100° C., erhielt ich eine Verbindung, die aus neutralem Codeïnchromat bestand.

Für Codeïnchromat: $(C^{18}H^{21}NO^3)^2, H^2CrO^4$ berechnet 10,664 Procent Cr^2O^3.

In der erhaltenen Verbindung gefunden:

I. 0,340 g der Verbindung lieferte 0,036 g oder 10,588 Proc. Cr^2O^3.

6. Morphin.

Ueber das Verhalten des Kaliumchromats gegenüber der Lösung der Morphinsalze ist neuerdings von Ditzler[1] eine Untersuchung publicirt worden. Insofern kann ich seine Mittheilungen bestätigen, als es schwer hält, durch Mischung der beiden Lösungen ein reines Morphinchromat zu erhalten. Bringt man die Lösungen zusammen, so tritt erst sichtbarer Farbenwechsel und danach Abscheidung zweier verschiedenen Stoffe auf. Die präcipitirte Masse besteht nämlich aus grauweissen Krystallen freien Morphins und aus einer braungelben Verbindung, die nach dem Verbrennungsversuche aus neutralem Morphinchromat besteht. Wenn man das zuerst gebildete Präcipitat grauweisser Morphinkrystalle zeitig abfiltrirt, gelingt es bisweilen, nach einigem Stehen ein reines Morphinchromat aus dem Filtrat zu erhalten; ein derartiges Präparat wurde zum Verbrennungsexperiment benutzt und gewährte eine Quantität Chromoxyd, welche den Beweis lieferte für die Zusammensetzung von:

Morphinchromat: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2, H^2CrO^4$ berechnet 11,09 Proc. Cr^2O^3.

---

1) Archiv der Pharmacie Bd. 224 (1886) p. 701.

Wir fanden bei unserm Verbrennungsversuche 11,00 Proc. Cr^2O^3, Ditzler fand 11,04.

Aus den hier mitgetheilten Einzelheiten erhellt also, dass das Morphin sich einigermaassen anders verhält als die beiden andern starken Opiumbasen (Thebaïn und Codeïn). Das Morphin schliesst sich in dieser Hinsicht, nämlich durch die Bildung einer Mischung freien Morphins und Morphinchromats, vielmehr dem Narceïn an.

II. Kaliumbichromat.

7. Narcotin.

In der Lösung des Narcotinhydrochlorids, die $^1/_2$ Proc. oder mehr dieses Salzes enthält, entsteht durch Zusatz von $K^2Cr^2O^7$-Lösung ein gelbes amorphes Präcipitat, das nach einigem Stehen krystallinische Structur annimmt. Bei drei verschiedenen Bereitungen aus Lösungen, die ca. $^1/_{80}$ Narcotin enthalten, erhielt ich Verbindungen, die nach vorsichtigem Trocknen sich wie Narcotinbichromat verhielten.

Für Narcotinbichromat: $(C^{22}H^{23}NO^7)^2, H^2Cr^2O^7$ berechnet 14,624 Proc. Cr^2O^3.

Wir fanden:

I.	0,796 g der Verbindung lieferte	0,112 g oder	14,07	Proc.	Cr^2O^3,
II.	0,677 - - - -	0,098 - -	14,47	-	-
III.	0,885 - - - -	0,1314 g -	14,84	-	-
		durchschnittlich	14,46	-	-

Hesse[1], der dieses Salz schon früher bereitete, erhielt aus: 0,437 g der Verbindung 0,065 g oder 14,87 Proc. Cr^2O^3.

8. Papaverin.

Vermischt man eine siedend heiss bereitete Lösung des Papaverinhydrochlorids, die dermaassen verdünnt ist, dass sie durch eine ebenfalls erwärmte Lösung von Kaliumbichromat nicht gleich präcipitirt wird, so sondert sich bei der Erkaltung dieser gemischten Flüssigkeiten ein Papaverinbichromat in prächtigen, goldgelben, glänzenden Krystallnadeln ab.

Für Papaverinbichromat: $(C^{20}H^{21}NO^4)^2, H^2Cr^2O^7$ berechnet 17,038 Proc. Cr^2O^3.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl.-Bd. VIII. p. 289.

Bei drei verschiedenen Analysen fanden wir:

I.	0,5335 g der Verbindung lieferte	0,0908 g oder	17,02 Proc. Cr^2O^3,
II.	0,5822 - - - -	0,0980 - -	16,86 - -
III.	0,6580 - - - -	0,1114 - -	16,93 - -
		durchschnittlich	16,937 - -

Das Papaverinbichromat ist auf die nämliche Weise von Guido Goldschmiedt[1] bereitet und analysirt; die von ihm gefundenen Quantitäten Chromoxyd: Cr^2O^3 (nämlich 17,56, 17,05 und 17,02 Proc.), welche in Proc. CrO^3 umgerechnet und darin angegeben werden, sprechen ebenso für die oben von uns bezeichnete Zusammensetzung des Papaverinbichromats, sodass man es in der von Goldschmiedt gegebenen Zusammensetzung: $C^{20}H^{21}NO^4, H^2Cr^2O^7$ ohne Zweifel mit einem Schreib- oder Druckfehler zu thun hat. Das Papaverinbichromat ist wasserfrei $(C^{20}H^{21}NO^4)^2, H^2Cr^2O^7$.

9. Narceïn.

Die siedend heisse Lösung des Narceïnhydrochlorids, mit einer Lösung von $K^2Cr^2O^7$ gemischt, setst bei langsamer Erkaltung eine Masse prächtiger orangegelber nadelförmiger Krystalle ab, welche denen des Papaverinbichromats gleichen und durch die Einwirkung des Lichts bald dunkler gefärbt werden.

Die Verbrennungsversuche dreier verschiedenen Bereitungen lieferten untereinander bedeutend verschiedene Resultate und in beiden Fällen eine geringere Quantität Chromoxyd, als der Berechnung zufolge aus derselben Quantität reinen Narceïnbichromats erhalten werden müsste.

Für Narceïnbichromat: $(C^{23}H^{29}NO^9)^2H^2Cr^2O^7$ berechnet 13,347 Proc. Cr^2O^3.

Gefunden:

I.	0,320 g der Verbindung lieferte	0,041 g oder	12,812 Proc. Cr^2O^3,
II.	0,260 - - - -	0,029 - -	11,153 - -
III.	0,259 - - - -	0,024 - -	8,50 - -

Ob dieser geringere und inconstante Chromoxydgehalt die Folge ist von Krystallwassergehalt des Narceïnbichromats, von beigemischtem freien Alkaloïd oder auch wohl von beiden genannten Ursachen zugleich ist noch nicht hinreichend näher untersucht worden.

---

1) Monatshefte für Chemie Bd. VI (1885), p. 684.

Jedenfalls zeigt sich aus den erhaltenen Ziffern, dass das reine Narceïnbichromat nicht so leicht wie die Bichromate des Narcotins und Papaverins erhalten werden kann.

10. Thebaïn.

Durch Präcipitirung einer Lösung des Thebaïnhydrochlorids mit Kaliumbichromat, bei der gewöhnlichen Temperatur, erhielt ich ein Präcipitat gelber, nadelförmiger Krystalle. Zwei Verbrennungsversuche erwiesen, dass diese Krystalle bestanden aus:

Thebaïnbichromat: $(C^{19}H^{21}NO^{3})^{2}, H^{2}Cr^{2}O^{7}$ enthält der Berechnung nach: 18,173 Proc. $Cr^{2}O^{3}$.

Gefunden:

I. 0,358 g der Verbindung lieferte 0,0646 g oder 18,05 Proc. $Cr^{2}O^{3}$
II. 0,416 - - - - 0,0749 - - 18,004 - -

11. Codeïn.

Das Product von der Einwirkung des Kaliumbichromats auf eine Lösung des Codeïnhydrochlorids ist verschieden je nach der Temperatur und der Concentration der Flüssigkeiten. Mischt man eine warme Lösung des Codeïnhydrochlorats (1 : 70) mit einer Lösung von $K^{2}Cr^{2}O^{7}$ im Ueberschuss, so entsteht eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, woraus sich ein amorphes, schmutzig braunes Präcipitat absetzt, das nicht näher untersucht wurde. Mischt man eine kalte Lösung des Codeïnhydrochlorids (1:60) mit einer Lösung von $K^{2}Cr^{2}O^{7}$, so bekommt man eine gelbe einigermaassen weiche Masse, sehr wenig krystallinisch; auch dieses Product wurde nicht näher untersucht.

Mischt man endlich eine stärker verdünnte kalte Lösung des Codeïnhydrochlorids mit $K^{2}Cr^{2}O^{7}$, so erhält man lange, nadelförmige, gelbe Krystalle, die durch Licht und Wärme bald braun gefärbt werden, bei 100° C. anfangen zu verbrennen und deshalb bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln getrocknet werden müssen. Die Verbrennung wies nach, dass diese Krystalle bestehen aus:

Codeïnbichromat: $(C^{18}H^{21}NO^{3})^{2}, H^{2}Cr^{2}O^{7}$, nach der Berechnung 18,70 Proc. $Cr^{2}O^{3}$ enthaltend.

Gefunden:

I. 0,503 g der Verbindung lieferte 0,093 g oder 18,489 Proc. $Cr^{2}O^{3}$
II. 0,375 - - - - 0,0696 - - 18,563 - -

12. Morphin.

Bei der Mischung von Morphinlösung mit einer Lösung von Kaliumbichromat entsteht ein schmutzig braunes Präcipitat von inconstanter Zusammensetzung. Dass dieses Präcipitat nicht, oder wenigstens nicht bloss aus einem Oxydationsproduct des Morphins besteht, wie Ditzler (l. c. p. 702) zu meinen scheint, zeigt sich schon daraus, dass es bei Verbrennung eine bedeutende Quantität Chromoxyd zurücklässt. Dass aber Reduction der Chromatlösung und Oxydation des Morphins stattfindet, darf man wohl aus dem Farbenwechsel der gemischten Flüssigkeiten schliessen und es erscheint daher unmöglich, auf diese Weise ein Morphinbichromat zu bereiten.

Aus diesen Mittheilungen über das Verhalten der beiden Chromate gegenüber den sechs bedeutendsten Opiumalkaloïden lassen sich die folgenden Hauptresultate ableiten:

I. Narcotin + K^2CrO^4. Sowohl bei kalten als warmen Flüssigkeiten präcipitirt freies Narcotin.

Papaverin - - In der Kälte ein Gemisch von Chromat und freiem Papaverin; in der Wärme blos freies Papaverin.

Narceïn - - Die kalt gesättigte Lösung giebt kein Präcipitat, in der Wärme Narceïnchromat und freies Narceïn.

Thebaïn - - liefert Thebaïnchromat: $(C^{19}H^{21}NO^3)^2, H^2CrO^4$.

Codeïn - - - Codeïnchromat: $(C^{18}H^{21}NO^3)^2, H^2CrO^4$.

Morphin - - - Morphinchromat: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2, H^2CrO^4$ und freies Morphin.

II. Narcotin + $K^2Cr^2O^7$ giebt Narcotinbichromat: $(C^{22}H^{23}NO^7)^2, H^2Cr^2O^7$.

Papaverin - - - Papaverinbichromat: $(C^{20}H^{21}NO^4)^2, H^2Cr^2O^7$.

Narceïn - - - Narceïnbichromat: $(C^{23}H^{29}NO^9)^2, H^2Cr^2O^7$ und freies Narceïn?

Thebaïn - - - Thebaïnbichromat: $(C^{19}H^{21}NO^3)^2, H^2Cr^2O^7$.

Codeïn + $K^2Cr^2O^7$ giebt Codeïnbichromat: $(C^{18}H^{21}NO^3)^2, H^2Cr^2O^7$ (nur unter bestimmten Umständen).

Morphin - - - ein schmutzig braunes Präcipitat von inconstanter Zusammensetzung.

Verhalten der Salze der Opiumalkaloide gegenüber Ferro- und Ferricyankalium.

Das Verhalten des gelben und rothen Blutlaugensalzes gegenüber den Salzen der Alkaloïde überhaupt und gegenüber denen der Opiumbasen im Besondern ist noch sehr mangelhaft bekannt. Ausser der Untersuchung von Dollfus,[1] welche blos die ferro- und ferricyanwasserstoffsauren Verbindungen des Chinins und Cinchonins betrifft, ist eine Untersuchung von Dunstan und Short[2] und neuerdings von Holst und Beckurts[3] bezüglich dieser Verbindungen von Strychnin und Brucin geliefert worden. Letztgenannte Untersucher, die auch noch die Literatur der Untersuchungen über die ferro- und ferricyanwasserstoffsauren Verbindungen einiger tertiären Amine und Ammoniumbasen anführen, schrieben denn auch: „Verbindungen mit Ferrocyanwasserstoffsäure und Ferricyanwasserstoffsäure mit Alkaloïden sind Gegenstand eingehender Untersuchungen nicht gewesen.“

Ueber die Opiumalkaloïde scheint nicht mehr bekannt zu sein als die kurzen Angaben, die man bei Dragendorff, Wormley u. A. über die Fällung von mehr oder weniger verdünnten Lösungen dieser Alkaloïde mit gelbem und rothem Blutlaugensalz erwähnt findet. Ich habe daher bei meinem Studium der sechs wichtigsten Opiumalkaloïde in den Kreis meiner Untersuchungen auch die über das Verhalten dieser Stoffe gegenüber gelbem und rothem Blutlaugensalz aufgenommen. Schon früher, nämlich bei der Scheidung der Opiumalkaloïde, habe ich einige Einzelheiten über das ferricyanwasserstoffsaure Narcotin und Papaverin mitgetheilt, in den folgenden Zeilen will ich nun hintereinander das Verhalten der sechs Opiumbasen gegenüber Ferro- und Ferricyankalium beschreiben.

---

1) Ann. d. Chemie u. Pharm. Bd. LXV (1848), p. 224—229.
2) Pharm. Journ. and Transact. Bd. XIV (1883/4), p. 290.
3) Pharm. Centralhalle. Bd. XXVIII (1887), p. 107.

I. Ferrocyankalium.

1. Narcotin.

Bei der Mischung von der Lösung des Narcotinhydrochlorids mit der des Reagens erhält man sehr verschiedene Producte; zuweilen entsteht ein weisses Präcipitat freien Narcotins, zuweilen auch ein schmutzig weisses, gelbes oder gelbgrünes Präcipitat. Die Umstände, unter denen diese verschiedenen Präcipitate sich bilden, sind noch nicht hinreichend bekannt; wir haben blos constatiren können, dass Temperatur und Concentration der Lösungen nicht ohne Einfluss sind.

Während die berechnete Quantität Eisenoxyd für Narcotinhydroferrocyanid: $(C^{22}H^{23}NO^7)^4, H^4Fe(CN)^6 = 1868$, 4,282 Proc. beträgt, fanden wir bei einigen Analysen verschiedener Präcipitate die folgenden Quantitäten Eisenoxyd:

I. Bei der Verbrennung des bei 100° C. getr. Stoffes bleibt so gut wie nichts zurück. Freies Narcotin.

II.	-	0,453 g	0,0371 g	oder	8,189	Proc. Fe^2O^3
III.	-	0,309 -	0,024 -	-	7,766	- -
IV.	-	0,528 -	0,0113 -	-	2,140	- -

Der hohe Gehalt Eisenoxyd bei den Experimenten II und III ist vielleicht wohl eine Folge der unter bestimmten Umständen vorgehenden Bildung eines sauren Hydroferrocyanids, was wir aber nicht weiter ermittelt haben. Jedenfalls ist das Resultat so schwankend, dass wir an der Möglichkeit zweifeln, eine bestimmte Verbindung zu erlangen.

In Bezug auf die Bedeutung des Ferrocyankaliums als Reagens auf Narcotin, sagt Dragendorff (Ermitt. d. Gifte p. 227): „Bei 1 : 200 keine Trübung“, Wormley (Microchemistry of poisons p. 512) „$^1/_{10000}$ grain, in one grain of water, yielets a quite strong turbidity.“ Stärkere Lösungen $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$ liefern nach W. „a dirty-white amorphous precipitate.“ Als Erklärung dieser auseinandergehenden Angaben meinen wir die leichte Löslichkeit des zuerst gebildeten Präcipitats in einem Ueberschuss der gelben Blutlaugensalz-Lösung anführen zu können. Die Lösungen von 1 und $^1/_2$ Proc., die unter vorsichtigem Zusatz des Reagens starke Präcipitate lieferten, blieben klar, wenn man schnell eine reichere Quantität der gelben Blutlaugensalz-Lösung hinzufügte. Während hierdurch der Befund Dragendorffs sich bestätigt, fanden wir gleichwohl auch, ebenso wie Wormley, dass selbst bei einer Verdünnung von 1 : 10000 nach einigen Stunden Stehen sich ein Präcipitat bildet.

2. Papaverin.

Bei der Mischung der kalten Papaverinlösung (1 : 100) mit einer Lösung des gelben Blutlaugensalzes erhält man zuerst ein gelbes oder sehr licht orangefarbiges Präcipitat, das bald Farbenwechsel erleidet und schliesslich steinroth wird. Meistens ist das Präcipitat amorph und zäh, einmal aber gelang es mir, die Verbindung in krystallinischem Zustande zu erhalten, nämlich in zinnoberrothen Krystallplättchen, welche in Form und Gruppirung an Cholesterin denken liessen.[1] Das rothe Präcipitat wurde zur weitern Untersuchung vorsichtig, nämlich bei sehr langsam steigender Temperatur, getrocknet, dabei bemerkten wir, dass die rothe Farbe bei ca. 80° C. in eine graue übergeht, die aber bei Erkaltung wieder in die ursprüngliche rothe Farbe übergeht.

Da nun die Analysen des also getrockneten Präparates darthun, dass dieses ein normales Papaverinhydroferrocyanid ist, haben wir es bei dem beschriebenen Farbenwechsel wahrscheinlich allein mit den Erscheinungen einer molecularen Veränderung dieser Verbindung zu thun, wie dieselbe u. a. auch bei dem Quecksilberjodid vorkommt.

Für Papaverinhydroferrocyanid: $(C^{20}H^{21}NO^4)^4$, $H^4Fe(CN)^6 = 1572$ berechnet: 5,088 Proc. Cr^2O^3. Für verschiedene Bereitungen gefunden:

I.	In 0,650	g der Verbindung	0,033	g oder	5,077	Proc.	Cr^2O^3
II.	- 0,328	- - -	0,0164	- -	5,000	-	-
III.	- 0,9436	- - -	0,0475	- -	5,034	-	-
IV.	- 0,536	- - -	0,0268	- -	5,000	-	-

Als qualitatives Reagens kann die gelbe Blutlaugensalz-Lösung hier gut gebraucht werden, da noch bei einer Verdünnung von 1 : 1200 direct und bei einer Verdünnung von 1 : 1600 nach einigem Stehen sich ein Präcipitat bildet, aber namentlich auch des beschriebenen Farbenwechsels wegen, der charakteristisch für die Papaverinverbindung ist und u. a. das Narcotin unterscheiden lässt.

3. Narceïn.

Weil das Narceïnhydrochlorid im Wasser schwer löslich ist, wurde eine siedend heisse Lösung gemacht und diese mit einer

---

1) Die krystallinische Verbindung wurde erhalten aus einer Lösung des Papaverinhydrochlorids, woraus durch ungenügenden Zusatz von $K^4Fe(CN)^6$ ein Theil Papaverin als amorphes Hydroferrocyanid gefällt war; als zu dieser Flüssigkeit mehr $K^4Fe(CN)^6$ gefügt wurde, setzten sich nach einiger Zeit die Krystalle des Papaverinhydroferrocyanids ab.

gleichfalls warmen Lösung des Ferrocyankaliums gemischt. Bei dem Erkalten der Flüssigkeit setzte sich eine sehr voluminöse, schön lichtblau gefärbte Krystallmasse ab, die nach einigen Stunden Stehen auf einem Filter gesammelt, auf demselben abgewaschen und nachher bei 100° C. getrocknet wurde. Der Verbrennungsversuch lieferte das folgende Resultat: 0,391 g gaben bei der Verbrennung 0,013 g oder 3,32 Fe^2O^3, während für Narceïnhydroferrocyanid: $(C^{23}H^{29}NO^9)^4,H^4Fe(CN)^6 = 2068$ berechnet wird 3,868 Proc. Da die Möglichkeit bestand, dass ein anfangs gebildetes normales Hydroferrocyanid durch die hohe Temperatur der Flüssigkeiten zersetzt war, wurde noch ein zweiter Versuch angestellt, wobei die erkaltete Solution mit einer gleichfalls kalten Lösung des gelben Blutlaugensalzes gemischt wurde. Bald bildete sich hier ein Präcipitat, das weiss, übrigens aber dem oben beschriebenen gleich war. Nach Abwaschen und Trocknen war das Ganze, dem Aeusseren nach, dem reinen Narceïn ähnlich; die Verbrennung von 0,287 g lieferte 0,001 g oder 0,348 Proc. Fe^2O^3. Aus diesem und andern Experimenten geht hervor, dass es nicht möglich ist, durch Wechselwirkung des Ferrocyankaliums und Narceïnhydrochlorids ein Narceïnhydroferrocyanid zu bereiten. Die gefundene Quantität Eisenoxyd, die bei verschiedenen Versuchen variirte, entsteht aus dem blauen Zersetzungsproduct der Ferrocyanwasserstoffsäure, die neben den in freiem Zustande abgeschiedenen schwachen Basen in der Flüssigkeit vorkommt und sich durch die Einwirkung der Luft leicht zersetzt. Die Reaction kann wohl auf die folgende Weise stattfinden:

$$4\,C^{23}H^{29}NO^9,HCl + K^4Fe(CN)^6 = 4\,C^{23}H^{29}NO^9 + 4\,KCl + H^4Fe(CN)^6.$$

4. Thebaïn.

Gelbe Blutlaugensalz-Lösung verursacht in der kalten Lösung des Thebaïnhydrochlorids ein gelbweisses Präcipitat, das an der Luft sich einigermassen dunkler färbt und leicht löslich ist in einem Ueberschuss des Reagens. Zu dem Verbrennungsexperiment wurde benutzt ein im Dunklen im Exsiccator getrocknetes Präcipitat. Für Thebaïnhydroferrocyanid: $(C^{19}H^{21}NO^3)^4, H^4Fe(CN)^6 = 1460$ berechnet 5,479 Proc. Fe^2O^3. Gefunden bei der Verbrennung von 0,313 g der Verbindung 0,01712 g oder 5,50 Proc. Fe^2O^3.

5. Codeïn.

Die Codeïnlösung (1 : 70) wurde nicht durch Ferrocyankalium gefällt. Selbst nach einigen Tagen Stehen im Dunkeln liess sich keine Fällung und kein Farbenwechsel verspüren.

6. Morphin

Die Lösung des Morphinhydrochlorids (1 : 60) liefert, sogar nach mehrtägigem Stehen, kein Präcipitat mit gelbem Blutlaugensalz.

II. Ferricyankalium.

7. Narcotin.

In nicht zu schwachen Lösungen des Narcotinhydrochlorids giebt $K^6Fe^2(CN)^{12}$ ein gelbes Präcipitat, das nach Untersuchung eines in einem Exsiccator getrockneten Präparats als Narcotinhydroferricyanid erschien.

Für Narcotinhydroferricyanid: $(C^{22}H^{23}NO^7)^6, H^6Fe^2(CN)^{12} = 2908$ berechnet: 5,502 Proc. Fe^2O^3.

Gefunden:

I. Durch Verbr. von	0,462 g	des Stoffes 0,024 g	oder 5,194 %	Fe^2O^3
II. - - -	0,356 -	- - 0,019 -	- 5,337 -	-
III. - - -	0,3904 -	- - 0,0208 -	- 5,072 -	-

Der Unterschied zwischen der gefundenen und berechneten Quantität Eisenoxyd rührt wahrscheinlich her von noch anwesendem (Krystall- ?) Wasser in der untersuchten Verbindung. Da beim Trocknen des Salzes bei höherer Temperatur bald Zersetzung und Verfärbung auftritt, war dies nicht mit Sicherheit zu entscheiden und haben wir hier, wie bei diesen Verbindungen überhaupt, von einer näheren Untersuchung nach etwa anwesendem Krystallwasser abgestanden.

Als Empfindlichkeitsgrenze dieses Reagens fanden wir 1 : 300 bis 400. Wormley (l. c. p. 512) spricht von „a yellow amorphous precipitate in quite strong solutions of narcotine, which is readly soluble in excess of the precipitant, and in acetic acid.“

8. Papaverin.

Dieses Alkaloïd giebt selbst in sehr verdünnten Lösungen mit rothem Blutlaugensalz ein gelbes Präcipitat, das unter langsamer Temperaturerhöhung schliesslich bei 90 bis 100° C. getrocknet sich als Hydroferricyanid verhielt.

Für Papaverinhydroferricyanid: $(C^{20}H^{21}NO^4)^6, H^6Fe^2(CN)^{12} = 2464$ berechnet: 6,493 Proc. Fe^2O^3.

Gefunden bei der Verbrennung:

I.	von 0,7365 g der Verbindung	0,046 g	oder	6,246	Proc. Fe^2O^3
II.	- 0,440 - - -	0,0287 -	-	6,523	- -
III.	- 0,725 - - -	0,0462 -	-	6,372	- -
			durchschnittlich	6,38	- -

In Bezug auf die Empfindlichkeit des Ferricyankaliums als Reagens auf Papaverin bemerken wir hier noch, dass die Lösung, die nur $^1/_{3000}$ Papaverinhydrochlorid enthält, noch unmittelbar, die mit $^1/_{4000}$ noch nach einigen Augenblicken beim Stehen präcipitirt wird. Wir haben denn auch schon früher[1] eine Scheidung von Narcotin und Papaverin angegeben, welche eben auf dieser bedeutend geringern Löslichkeit des Papaverinhydroferricyanids beruhte. Ueber dieses Verhalten habe ich weder in den mehrmals citirten toxicologischen Handbüchern, noch in den mir zu Gebote stehenden Werken irgend einen Bericht gefunden.

9. Narceïn.

Ein Narceïnhydroferricyanid lässt sich durch Wechselwirkung von den Salzen ebenso wenig bereiten, als ein Narceïnhydroferrocyanid. Auch hier haben wir sowohl siedend heisse als kalte Lösungen des Narceïnhydrochlorids mit der rothen Blutlaugensalz-Lösung gemischt. Aus der warmen Lösung sonderte sich bald ein Präcipitat ab, worin neben weissen Krystallen auch eine bedeutende Quantität eines blauen Stoffes vorkam; auch hier schied sich also augenscheinlich freies Narceïn ab und die in Freiheit gesetzte Ferricyanwasserstoffsäure wurde durch Luft und Wärme zersetzt. Als Beweis der letzgenannten Zersetzung wurde auch der Geruch nach Blausäure bemerkt. Aus den kalt gemischten Flüssigkeiten setzte sich ein gemischtes weiss und gelbweisses, später blau werdendes Präcipitat ab. Die Filtrate der beiden Präcipitate liessen, nachdem sie lange Zeit an der Luft gestanden hatten (2 bis 3 Tage) noch eine reichliche Quantität rein weissen Narceïns fallen.

10. Thebaïn.

Thebaïnlösung, die in der Kälte mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz gemischt war, gab ein gelbes oder röthlichgelbes Präcipitat von Thebaïnhydroferricyanid, löslich in einem Ueberschuss des Reagens, so wie durch Erwärmung der Flüssigkeit.

---

1) Dieses Archiv 1887, p. 344.

Für Thebaïnhydroferricyanid: $(C^{19}H^{21}NO^3)^6, H^6Fe^2(CN)^{12}$ = 2296 berechnet: 6,968 Proc. Fe^2O^3.

Gefunden:

I. in 0,360 g der Verbindung 0,024 g oder 6,666 Proc. Fe^2O^3
II. - 0,271 - - - 0,0183 - - 6,752 - -

Die Empfindlichkeitsgrenze des Kaliumferricyanids als Reagens auf Thebaïnsalze fand ich zwischen 1 : 400 und 1 : 500.

11. Codeïn.

Die Lösung, die einen Theil Codeïnhydrochlorid in 70 Theilen Lösung enthielt, wurde nicht präcipitirt und zeigte, nachdem sie einige Tage im Dunklen gestanden hatte, keinen Farbenwechsel.

12. Morphin.

Die Lösung (1 : 60) nahm nach Mischung mit der Ferricyankaliumlösung bald eine dunkle Farbe an. Erst nachdem sie einige Tage im Dunklen gestanden hatte, setzte sich ein geringes schmutzig bräunliches Präcipitat ab, das aber nicht weiter untersucht wurde.

Aus alle dem Vorhergehenden stellt sich also über das Verhalten des gelben und rothen Blutlaugensalzes gegenüber den sechs wichtigsten Opiumbasen Folgendes heraus.

Name des Alkaloïdsalzes	Reactionsproduct mit Ferrocyankalium	Reactionsproduct mit Ferricyankalium
Narcotinhydrochlorid	Freies Narcotin oder Gemische von wechselnder Zusammensetzung	$(C^{22}H^{23}NO^7)^6, H^6Fe^2(CN)^{12}$.
Papaverinhydrochlorid	$(C^{20}H^{21}NO^4)^4, H^4Fe(CN)^6$	$(C^{20}H^{21}NO^4)^6, H^6Fe^2(CN)^{12}$.
Narceïnhydrochlorid	Freies Narceïn, die Ferrocyanwasserstoffsäure wird frei	Freies Narceïn, die Ferricyanwasserstoffsäure wird frei.
Thebaïnhydrochlorid	$(C^{19}H^{21}NO^3)^4, H^4Fe(CN)^6$	$(C^{19}H^{21}NO^3)^6, H^6Fe^2(CN)^{12}$.
Codeïnhydrochlorid	Die Lösung (1 : 70) wird nicht präcipitirt	Die Lösung (1 : 70) wird nicht präcipitirt.
Morphinhydrochlorid	Die Lösung (1 : 60) wird nicht präcipitirt	Die Lösung (1 : 60) färbt sich dunkel und nach geraumer Zeit entsteht ein trüber brauner Satz.

Beiträge zur Bestimmung des Traubenzuckers im Harne.

Von Dr. Hans Will in Elberfeld.

Die chemischen Methoden zur Bestimmung des Traubenzuckers beruhen entweder auf seiner Vergährungsfähigkeit, wobei eins seiner Spaltungsproducte, die Kohlensäure, bestimmt wird, oder auf der Reduction von Kupferoxyd zu Kupferoxydul oder von Quecksilberverbindungen,[1] wobei der Zucker ebenfalls zerstört wird (Methoden von Fehling-Soxhlet, Allihn, Knapp, Sachse, Hager). Im Folgenden habe ich versucht, eine Methode auszuarbeiten, nach welcher der Zucker in Form einer unlöslichen Verbindung abgeschieden wird.[2] Sie beruht auf der bekannten Thatsche, dass die Verbindungen des Traubenzuckers mit alkalischen Erden in Weingeist unlöslich sind. Von den alkalischen Erden eignet sich vorzugsweise der Baryt zur Bindung des Zuckers und zur Ausscheidung desselben in Form von Baryumsaccharat mittelst Weingeist. Es war nun hauptsächlich mein Bestreben, behufs quantitativer Bestimmung den Zucker aus dieser Verbindung wieder auszuscheiden und zur Wägung zu bringen, in zweiter Linie aber durch Titration des Barytes in der ausgefällten Baryt-Traubenzuckerverbindung den gebundenen Zucker zu berechnen. Diese Versuche beziehen sich ganz vorzugsweise auf die Ermittelung des Zuckergehaltes in diabetischen Harnen und zum Vergleiche dienten einerseits Controlversuche mit reinen Traubenzuckerlösungen, andererseits die Resultate der Zuckerbestimmung in verschiedenen Harnen nach der Fehling-Soxhlet'schen Methode. Um nun zu ermitteln, ob der Traubenzucker aus diabetischem Harn direct quantitativ nach der Barytmethode abgeschieden werden kann, wurden folgende Versuche angestellt:

1) Ein Harn, in welchem nach Fehling-Soxhlet's Methode 2,15 Proc. Traubenzucker gefunden worden waren, wurde mit seinem gleichen Volumen einer nahezu Fünftelnormal-Barytlösung[3] versetzt, wodurch einerseits der Zucker an Baryt gebunden und in Lösung gehalten

---

1) Fresenius, quantitative Analyse Bd. II, S. 586—609.

2) Dasselbe Princip liegt der Bestimmung des Traubenzuckers als Benzoylverbindung durch A. Baumann zu Grunde.

3) Zu den im Folgenden beschriebenen Versuchen wurde ein Barytwasser benutzt, von welchem 47,3 ccm genau 10 ccm einer Normalsäure sättigten und welches nach Fr. Mohr, vor Kohlensäureanziehung geschützt, seinen Titer sehr lange behielt.

wird, die die nachherige Fällung des Barytzuckers mit Weingeist störenden Sulfate, Phosphate, Urate etc. aber abgeschieden werden. Von der durch ein trockenes Filter in ein trockenes Glas abfiltrirten Lösung wurden 5 ccm = $2^1/_2$ ccm Harn mit noch 5 ccm der Barytlösung versetzt und zu 100 ccm mit 90 procent. Weingeist aufgefüllt, geschüttelt und zwei bis drei Stunden bei Seite gestellt.[1] Der Niederschlag wurde nun mit Hülfe eines Aspirators klar abfiltirt, mit 20 ccm 90 procent. Weingeist nachgewaschen und dann mit dem Filter in den Fällungskolben zurückgegeben, in welchen zuvor 10 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure hineingebracht worden waren. Nach dem Erwärmen und Umschwenken bis zur Zersetzung des Niederschlages durch die Schwefelsäure wurde der Ueberschuss der letzteren mit Barytwasser unter Zusatz von höchstens einem Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) bis zur schwachen Rosafärbung neutralisirt.

Der schwefelsaure Baryt wurde nun abfiltrirt und Filtrat sammt Waschwasser in einer gewogenen Platinschale im Wasserbade bis zur Trockene verdampft. Der Traubenzucker blieb als gelblich gefärbte Masse zurück, erwies sich jedoch stets mehr oder weniger barythaltig. Trotzdem beinflusst der Barytgehalt das Resultat durchaus nicht, da letzterer durch eine einfache Einäscherung ermittelt und die erste Wägung danach corrigirt werden kann. So ergab bei dem erwähnten Versuche die erste Wägung 0,0678 g Zucker + Baryt; durch Verbrennen dieser Menge wurden erhalten 0,0184 g Rückstand. War nun die Annahme richtig, dass der Baryt in der klaren Lösung an Zucker gebunden gewesen, so mussten die 0,0184 g Glührückstand reiner kohlensaurer Baryt sein. Der Rückstand löste sich in 11 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure klar auf und nach dem vorsichtigen Erwärmen zur Vertreibung der Kohlensäure wurden mit Barytwasser (4,8 ccm = 10 ccm $^1/_{10}$-Salzsäure) 4,4 ccm zurücktitrirt = 9,17 ccm $^1/_{10}$-Salzsäure, 11 — 9,17 = 1,83 ccm verbrauchter $^1/_{10}$-Salzsäure = 0,004026 CO^2, während nach der Rechnung 0,0041 g CO^2 in 0,0184 g $BaCO^3$ enthalten sein sollten. Diese Menge Kohlensäure muss also dem gefundenen Zucker noch zuaddirt und der Glührückstand von der Summe abgezogen werden; es ergiebt sich also:

$$0,0678 + 0,0041 - 0,0184 = 0,0534 \text{ oder } 0,0678 - 0,0143 \text{ (BaO)} = 0,0534 \text{ g Zucker.}$$

1) Soweit ich bis jetzt beurtheilen kann, genügt auch eine geringere Zeit.

Da $2\frac{1}{2}$ ccm Harn in Anwendung kamen, entsprechen die 0,0534 g 2,15 Proc. Traubenzucker d. h. genau so viel, als mittelst der Fehling'schen Kupferlösung gefunden worden waren.

2) Ein zweiter ebenso angestellter Versuch ergab aus $2\frac{1}{2}$ ccm Harn: 0,0670 + 0,0039 — 0,0176 = 0,0533 g Traubenzucker, also fast absolut dieselbe Zahl wie vorhin.

Zur Controle der obigen Resultate wurden ähnliche Versuche mit reinem Traubenzucker $C^6H^{12}O^6 + H^2O$ angestellt. Zu dem Zwecke liess ich mir eine Traubenzuckerlösung anfertigen, deren Gehalt ich nicht kannte. 5 ccm dieser Lösung wurden mit 7,5 ccm Barytlösung versetzt und mit 98prozentigem Alkohol auf 100 ccm aufgefüllt und einige Stunden stehen gelassen, der Niederschlag wiederum mittelst des Aspirators klar abfiltrirt, mit Weingeist nachgewaschen, in der beschiebenen Weise mit 10 ccm $\frac{1}{10}$-Normalschwefelsäure unter Umschwenken digerirt und dann mit der Barytlösung zurücktitrirt. Das Filtrat wurde im Wasserbade verdampft und so zuerst gewogen 0,0930 g; nach dem Glühen blieben 0,0178 g $BaCO^3$ mit 0,0039 g CO^2.

Es blieben also:

0,0930 + 0,0039 — 0,0178 = 0,0791 g Traubenzucker.

Da indessen der angewandte reine Traubenzucker Krysallwasser enthielt, welches er bei 100° verliert, so entsprechen 0,0791 g $C^6H^{12}O^6$ 0,0857 g $C^6H^{12}O^6 + H^2O$, die in 5 ccm ursprünglich angewandter Lösung vorhanden gewesen sein müssen = 1,71 Proc., während 1,7 Proc. Traubenzucker, wie ich nachher erfuhr, wirklich genommen worden waren.

Auf meine Bitte machte Herr Apotheker Roos hierselbst nach diesem Verfahren ebenfalls eine Zuckerbestimmung in derselben auch ihm unbekannten Lösung und fand 1,80 Proc.

Nach den Resultaten, welche durch Titration des ausgewaschenen Barytzuckers erhalten werden, kann man indessen allein schon den Zuckergehalt bestimmen, wenngleich die nachherige Verdampfung des Filtrates behufs Wägung des Zuckers keinen grossen Aufwand an Zeit und Arbeit verursacht, jedenfalls zur Controle sehr erwünscht ist. Nach meinen Erfahrungen scheidet sich bei derjenigen Concentration der weingeistigen Lösung, wie ich sie bei den beschriebenen Versuchen eingehalten habe, neben $BaO(C^6H^{12}O^6)^2$ stets noch ein Molekül BaO, vielleicht als basische Verbindung, ab und führe ich zum Beweise folgende Versuche an:

1) Bei der Titration des Barytzuckerniederschlages, welcher aus demjenigen Harne abgeschieden wurde, in welchem die Kupfermethode 2,15 Proc. Traubenzucker ergeben hatte, während die nachherige Wägung denselben Procentsatz aufwies, wurden nach dem Auflösen in 10 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure 2,1 ccm Barytwasser (47,3 ccm = 10 ccm Normalsäure) = 4,44 ccm $^1/_{10}$-Schwefelsäure zurücktitrirt. 10 — 4,44 = 5,56 ccm verbrauchte $^1/_{10}$-Schwefelsäure = 0,04253 g BaO. Geht man nun von der Voraussetzung aus, dass der Barytzuckerniederschlag das Baryumsaccharat $BaO(C^6H^{12}O^6)^2$ sei, so berechnet sich nach dem Ansatze:

$$\underset{BaO}{153} : \underset{2C^6H^{12}O^6}{360} = 0{,}04253 : x =$$

0,1 g Traubenzucker in 2,5 ccm Harn = 4 Proc.; also annähernd das Doppelte der mittelst Fehling'scher Kupferlösung und durch Wägung des Zuckers gefundenen Menge; legt man aber die Formel $BaO(C^6H^{12}O^6)^2 + BaO$ zu Grunde, so würden 2 Proc. statt der gewogenen 2,15 Proc. resultiren.

2) Bei Abscheidung des Zuckers aus der 1,7 procent. reinen Traubenzuckerlösung hatte ich auf 5 ccm dieser Lösung 7,5 ccm Barytwasser genommen und diese Lösung mit 98 procent. Alkohol auf 100 ccm aufgefüllt.

Der abfiltrirte, gewaschene Niederschlag gebrauchte mit 10 ccm $^1/_{10}$-Schwefelsäure digerirt 0,8 ccm Barytwasser bis zur schwachen Rosafärbung mit 1 Tropfen Phenolphtaleïn. 0,8 ccm Barytwasser = 1,69 ccm $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure; 10 — 1,69 = 8,31 ccm verbrauchter $^1/_{10}$-Schwefelsäure = 0,06357 g BaO. Bei Einhaltung der angeführten Weingeistconcentration (ca. 85,7 Volumprocente Alkohol) scheidet sich wiederum die Verbindung $BaO(C^6H^{12}O^6)^2 + BaO$ ab, denn $2BaO + 2C^6H^{12}O^6 = 0{,}06357 : x$ oder einfacher und mit Berücksichtigung des Krystallwassergehaltes des angewandten reinen Traubenzuckers:

$$153 : 198 = 0{,}06357 : x =$$

0,0823 g Traubenzucker in 5 ccm Zuckerlösung = 1,65 Proc. statt 1,7 Proc.

Dass einerseits nach diesem Verfahren eine Spur weniger Zucker gefunden wird und andererseits der nachher gewogene Zucker baryt-haltig ist, erkläre ich mir daraus, dass beim Erwärmen des Barytzuckers mit der $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure Theilchen von schwefelsaurem Baryt Spuren von Barytzucker umhüllen; beim Zurücktitriren

mit Baryt wird so eine Spur des letzteren zu viel und auf diese Weise zu wenig Schwefelsäure erhalten, welche auf Baryt, beziehungsweise auf Zucker zu verrechnen ist. Beim nachherigen Auswaschen des schwefelsauren Barytes mit heissem Wasser gelangen die umhüllten Theilchen der Barytzuckerverbindung wieder ins Filtrat, so dass die schliessliche Wägung genau wird. Man kann jedoch nicht gut eine andere Säure nehmen, wenn man Titration und Wägung des Zuckers in einer Operation vereinigen will; da aber die erste Wägung sich sehr gut durch Abziehen ihres Barytgehaltes corrigiren lässt und die Zuckerbestimmung durch Titration mit Schwefelsäure nur um 0,05 — 0,1 Proc. abweicht, so halte ich diesen kleinen Fehler für unerheblich. Ich werde die Versuche hierüber nach Beendigung meiner Abhandlung wieder aufnehmen.

Im Anfange meiner Versuche über Titrirung des Barytes in dem Barytzuckerniederschlage fiel mir bereits die Thatsache auf, dass man unter Zugrundelegung der Baryumsaccharatformel $BaO(C^6H^{12}O^6)^2$ in Harnen doppelt so viel Zucker erhält, als nach der Fehling'schen Methode, wenn man mit stark weingeistigen Mischungen operirt. Ein Harn, welcher nach letzterer Methode 4,8 Proc. Zucker titrirt hatte, ergab nach der Barytzuckertitration 9,66 und bei der Controlbestimmung 9,8 Proc. Ich hatte 5 ccm einer filtrirten Harnbarytmischung (5 ccm = 1 ccm Harn) mit 95 ccm Weingeist von 90 % behandelt und den Niederschlag mit $^1/_{10}$-Salzsäure titrirt. Es wurden nun, da ich damals die ganze Methode in dieser Form für nicht geeignet zur Zuckerbestimmung und die gerade doppelte Anzahl der Procente für Zufall hielt, Versuche angestellt, um zu ermitteln, welche Weingeistconcentration man anwenden muss, um das Baryumsaccharat $BaO(C^6H^{12}O^6)^2$ zu erhalten. Nach vielen Versuchen, die ich mit reinen Traubenzuckerlösungen anstellte, so wie mit diabetischen Harnen, in denen der Zuckergehalt nach der Fehling-Soxhlet'schen Methode bestimmt worden war, gelangte ich zu folgender Concentration:[1]

I. Versuche mit einer selbstangefertigten Zuckerlösung von 2,5 Proc.

1) 3 ccm der Zuckerlösung = 0,075 g Traubenzucker wurden mit 3 ccm Barytwasser und dann zuerst mit 20 ccm eines 79 procent.

---

1) Bei den Angaben über den Procentgehalt weingeistiger Mischungen an Alkohol ist, der Einfachheit halber, die Contraction, welche beim Mischen

Spiritus versetzt, 10 ccm Weingeist von 90 Procent[1] hinzugefügt, geschüttelt und ca. 5 Minuten absetzen gelassen, d. h. so lange, bis der anfangs milchige Niederschlag krystallinisch körnig geworden ist und sich klar filtriren lässt. Nach dem Abziehen der Lösung mittelst eines schwach wirkenden Aspirators wurde zweimal mit Weingeist von 90 Proc. ausgewaschen, Filter mit Inhalt in 10 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure unter schwachem Erwärmen gelöst und der Ueberschuss der Salzsäure mit Barytwasser zurücktitrirt. Es wurden verbraucht 2,95 ccm Barytwasser = 6,23 ccm $^1/_{10}$-Salzsäure.

10 — 6,23 = 3,77 ccm verbrauchte $^1/_{10}$-Salzsäure.

Nach der Formel $BaO(C^6H^{12}O^6)^2$ entsprechen 153 g BaO 360 g $C^6H^{12}O^6$ und 1000 ccm $^1/_{10}$-Salzsäure = 7,65 g Baryt entsprechen 19,8 g $C^6H^{12}O^6 + H^2O$.

Nach dem Ansatze:

1000 : 19,8 = 3,77 : x finden wir 0,074646 g Zucker,

gegen 0,075 g, welche genommen waren.

2) 2 ccm derselben Zuckerlösung + 2 ccm Barytwasser + 13,3 ccm Weingeist von 79 Proc. + 6,6 ccm Weingeist von 90 Proc.; der gewaschene Niederschlag in 10 ccm $^1/_{10}$-Salzsäure gelöst, ergab beim Zurücktitriren 3,5 ccm Barytwasser = 7,4 ccm $^1/_{10}$-Salzsäure 10 — 7,4 = 2,6 ccm $^1/_{10}$-Salzsäure.

2,6 × 0,0198 = 0,0514 statt 0,05 g Zucker.

3) 1 ccm Zuckerlösung + 1 ccm Barytwasser + 6,5 ccm Weingeist von 79 Proc. + 3,3 Weingeist von 90 Proc. Der gewaschene Niederschlag in 10 ccm $^1/_{10}$-Salzsäure gelöst, ergab beim Zurücktitriren 4,1 ccm Barytwasser = 8,67 ccm $^1/_{10}$-Salzsäure. 10 — 8,67 = 1,33.

1,33 × 0,0198 = 0,0253 g Zucker statt 0,025.

II. Versuche mit diabetischen Harnen.

4) 5 ccm filtrirte Harnbarytmischung (5 ccm = 1 ccm Harn) wurden mit 15 ccm Spiritus vermischt, so dass das Gesammtgemenge 70 Proc. enthielt. Der Niederschlag in 13 ccm $^1/_{10}$-Salzsäure gelöst, ergab

---

von Weingeist mit Wasser stattfindet, nicht berücksichtigt worden; ferner sind alle Procente Volumprocente.

1) Nur bei diesen beiden angegebenen weingeistigen Flüssigkeiten von 79 und von 90 Proc. wurde der Alkoholgehalt durch das specifische Gewicht bestimmt.

beim Zurücktitriren 10,34 ccm nicht verbrauchter $^1/_{10}$-Salzsäure; 13 — 10,34 = 2,66 ccm verbrauchter $^1/_{10}$-Salzsäure

2,66 × 0,018 = 0,0478 g Zucker.

5) Eine zweite Bestimmung ergab 0,0489; die Kupfermethode hatte 4,7 Proc. Zucker ergeben.

6) Harn mit 2,15 Proc. Zucker nach Fehling-Soxhlet (siehe auch zu Anfang). 1 ccm Harnbarytmischung (und zwar 1 + 1 filtrirt) = 0,01075 g Zucker + 0,5 ccm Barytwasser + 6,5 ccm Weingeist von 79 Proc. + 3,5 ccm Weingeist von 90 %. Die Fällung in 10 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure gelöst, ergab beim Zurücktitriren 4,45 ccm Barytwasser = 9,389 ccm $^1/_{10}$-Salzsäure 10 — 9,389 × 0,018 = 0,0109 statt 0,01075 g Traubenzucker = 2,18 Proc. im Harn.

7) Eine zweite Bestimmung mit 2 ccm der Harnbarytlösung (1 + 1) ergab 0,02052 g Zucker, also 2,052 Proc. statt 2,15 Proc. nach Fehling-Soxhlet.

8) Harn mit 6,9 Proc. Zucker nach Fehling-Soxhlet.

Der Harn war im Verhältnisse 1 + 4 mit Barytwasser versetzt worden; das Filtrat enthielt aber, wie eine directe Barytbestimmung ergab, zu wenig des letzteren. Nach der Rechnung fehlten zu 5 ccm Harnbarytlösung noch 0,5 ccm Barytwasser; es wurden noch 2 ccm Barytlösung, dann 20 ccm Weingeist von 79 % und soviel Weingeist von 90 % hinzugemischt, dass die ganze Mischung 69 Proc. Alkohol enthielt. Die Fällung in 10 ccm $^1/_{10}$-Salzsäure gelöst, ergab beim Zurücktitriren 2,95 Barytwasser = 6,22 ccm $^1/_{10}$-Salzsäure 10 — 622 × 0,018 = 0,068 g Zucker statt 0,069 nach der Kupfermethode.

III. Ermittelung des Gehaltes unbekannter Zuckerlösungen.

8) 1 ccm der Zuckerlösung + 1 ccm Barytlösung + 6,5 ccm Weingeist von 79⁰ + 3,5 ccm Weingeist von 90 % (ohne Berücksichtigung der Contraction also 68,7 Proc. Alkohol). Die in 10 ccm $^1/_{10}$-Salzsäure gelöste Fällung ergab beim Zurücktitriren 4,1 ccm Barytlösung = 8,65 ccm $^1/_{10}$-HCl 10 — 8,65 × 0,0198 = 0,027 g Zucker oder 2,7 Procent, während ich später erfuhr, dass die Lösung 2,75 Proc. enthalte.

9) Unbekannte Zuckerlösung.

2 ccm derselben + 2 ccm Barytlösung + 13 ccm Weingeist von 79 Proc. + 6 ccm Weingeist von 90 Proc. Fällung in 10 ccm $^1/_{10}$-Salzsäure gelöst, ergab beim Zurücktitriren 3,9 ccm Barytlösung

= 8,229 ccm $^1/_{10}$-HCl 10 — 8,229 × 0,0198 = 0,03506 g Zucker = 1,71 Procent.

10 — 12) Controlbestimmungen des Zuckers in derselben Lösung hatten ergeben 1,80, resp. 1,77 und 1,65 Proc., im Mittel 1,73 Proc., d. h. fast genau so viel als die mir unbekannte Zuckerlösung wirklich enthielt, nämlich 1,70 Proc.

Die Wägung des Zuckers, welcher aus derselben Zuckerlösung ausgeschieden wurde, hatte 1,71 Proc. Traubenzucker ergeben (siehe auch zu Anfang dieser Abhandlung).

Als Resultat vorstehender Versuche ergiebt sich:

1) Traubenzucker in wässeriger Lösung kann sehr genau nach der Barytmethode und zwar sowohl durch Titration des Barytes als auch durch Wägung des ausgeschiedenen Zuckers bestimmt werden.

2) Die in wässeriger Lösung befindliche Barytzuckerverbindung wird, wenn ihr noch genügend überschüssiger Baryt zur Verfügung steht, durch so viel hinzugesetzten Weingeist, dass das ganze Gemisch 81 — 86 Volumprocente Alkohol enthält, als basische Barytzuckerverbindung $BaO(C^6H^{12}O^6)^2 + BaO$ niedergeschlagen.

3) Bei Anwendung von so viel Weingeist, dass der Gehalt der Mischung an letzterem 68 — 70 Volumprocente beträgt, wird das Baryumsaccharat $BaO(C^6H^{12}O^6)^2$ gefällt.

4) In diabetischen Harnen stimmen die Resultate der Titration des Zuckers nach Fehling-Soxhlet sehr genau mit den Resultaten der Barytmethode überein.

Die Zuckerbestimmungen im Harne geschahen nicht ganz genau nach der Soxhlet'schen Modification der Fehling'schen Methode, sondern in der Abänderung für Harn, wie ich sie in E. Schmidt's „ausführlichem Lehrbuche der pharmaceutischen Chemie“ II, Seite 643 — 645 angegeben finde; d. h. es wurden zuerst je 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 etc. ccm des filtrirten eiweiss- und schwefelwasserstofffreien Harnes mit 5 ccm Fehling'scher Lösung in Reagensgläsern im Wasserbade erhitzt und das Filtrat mit Ferrocyankalium geprüft. Hatte ich nun ein annäherndes Resulat z. B. zwischen 0,5 und 1 ccm erreicht, so wiederholte ich die Versuche mit je 0,6, 0,7, 0,8 etc. ccm; fand nun die Kupferreaction z. B. bei 0,8 ccm Harn statt, so wurde der Harn nach diesem Resultate auf ca. 1 Proc. Zuckergehalt verdünnt, nochmals mit 5 ccm Fehling'scher Lösung reducirt und die jetzt erhaltenen Resultate als richtig angesehen. Bei stets

unverdünnt angewandter Fehling'scher Lösung berechne ich nach Soxhlet pro 5 ccm Fehling'scher Lösung 5 × 0,00475 g Traubenzucker $C^5H^{12}O^6$.

Es gilt nun allerdings als Regel, den Harn nach der Reduction mit Kupferlösung nicht zu filtriren, resp. nicht das Filtrat mit Ferrocyankaliumlösung zu versetzen, sondern nur die sedimentirende Flüssigkeit auf ihre blaue Färbung zu prüfen,[1] weil beim Kochen des Harns mit alkalischen Flüssigkeiten Ammoniak gebildet wird, welches dann Kupferoxydul in Lösung behält und dadurch zu falschen Schlüssen führende Kupferreaction geben kann. Aber einerseits verhält sich nach meinen Erfahrungen ein grosser Theil von diabetischen Harnen so, als ob sie kein störendes Ammoniak enthielten, so dass man die Endreaction mit Ferrocyankalium sehr genau ausführen kann; andererseits kann man sich bei Harnen, welche nach dem Kochen mit Fehling'scher Lösung die Kupferreaction zu früh zeigen, in der Weise helfen, dass man sich genau merkt, wenn im Verlaufe des weiteren Operirens die Endreaction des Filtrates mit Ferrocyankalium stärker wird, als die viel schwächere Braunfärbung der Flüssigkeit, wenn nur mit Hülfe von Ammoniak gelöstes Kupferoxydul im Filtrate sich befindet.

Beispiel: In einem Harne wurde nach jedem Versuche mit Fehling'scher Lösung die erwähnte schwache Kupferreaction erhalten, gleichgültig ob 5 ccm des Harns oder weniger mit 5 ccm Fehling'scher Kupferlösung im Wasserbade behandelt wurden. So verhielten sich 2,8 ccm Harn noch ebenso, wie erwähnt, bei 2,7 ccm wurde eine deutlich stärkere Reaction erhalten; 2,6 ccm gaben eine starke Fällung mit Ferrocyankalium im (selbstverständlich stets mit Essigsäure angesäuerten) Filtrate.

Es wurden 2,7 ccm als richtig angenommen; hiernach enthielt also der Harn nach dem Ansatze:

$$2{,}7 : (5 \times 0{,}00475 = 0{,}02375) = 100 : x \quad 0{,}88 \text{ Proc. Zucker.}$$

Ein am nächsten Morgen zum Zwecke der Zuckerbestimmung eintreffendes Polarimeter (Halbschattenapparat von Schmidt und Haensch) gab mir Gelegenheit, die am Nachmittage des Tages vorher mit Fehling'scher Lösung ausgeführte Bestimmung zu controliren. Zu meiner Freude polarisirte der Harn nicht nur für mein Auge,

---

1) Siehe auch Fresenius, quant. Analyse, 6. Aufl. Bd. II. S. 529.

sondern auch für diejenigen mehrerer anderer Beobachter 0,90 Proc. Traubenzucker.

Zum Schlusse möchte ich mir noch einige Worte gestatten mit Bezug auf die Benutzung der Barytzuckerausfällung zum qualitativen Nachweise des Traubenzuckers im Harne. Während nämlich die Barytreaction bei reinen Traubenzuckerlösungen in der Ausführung, dass man in ein Gemisch von einigen Tropfen starken Barytwassers mit 10—20 ccm käuflichen absoluten Alkohols 3—4 Tropfen der Zuckerlösung vorsichtig hineingetröpfelt, noch deutliche Trübung und nachherige Abscheidung selbst bei Anwendung von 0,1procent. Traubenzuckerlösung beobachten lässt, ist diese Reaction zur Ermittelung minimaler Quantitäten Zucker im Harne nicht brauchbar, weil man eine Opalescenz auch in solchen Harnen beobachten kann, von denen die Fehling'sche Kupferlösung nicht reducirt wird. Dass dieselbe bei Ausführung gewichtsanalytischer Bestimmungen nicht stört, glaube ich durch meine mitgetheilten Versuche bewiesen zu haben. Ob diese geringe Fällung, welche man in vielen filtrirten Harnbarytmischungen mittelst Weingeist beobachtet, zuckerhaltig ist, habe ich nicht ermittelt; sollte es der Fall sein, so würde dadurch die von vielen Seiten behauptete Anwesenheit von Zuckerspuren in normalem Harne bestätigt werden. Es giebt Harne, welchen man, wie ich dies zweimal zu beobachten Gelegenheit hatte, direct eine $2\frac{1}{2}$procent. Lösung von Traubenzucker zusetzen kann, ohne dass es beim Kochen mit Fehling'scher Lösung zu einer Abscheidung von Kupferoxydul kommt,[1] wenngleich die Lösung gelbroth gefärbt wird. Die beiden Harne erwiesen sich als zuckerfrei, indessen hätte auch etwa in ihnen vorhandener Zucker zu Täuschungen Veranlassung gegeben. Durch Behandeln mit Bleiessig und Ausfällen des Bleiüberschusses kann man ja direct die störenden Nebenwirkungen anderer Harnbestandtheile vermeiden, ebenso gut und vielleicht einfacher gelingt dies mittelst der Barytreaction, bei welcher, wenn der Zuckergehalt eines Harnes grösser als 0,2 Proc. ist, niemals in Zweifel bleiben wird und welche namentlich bei Zuckermengen von 1 Proc. und mehr, förmlich überraschend auffällig sich vollzieht. Ebenso bildet sie eine Bestätigung aller anderen gebräuchlichen Reactionen auf Zucker.

---

1) Siehe auch Neubauer-Vogel, Analyse des Harns, 6. Auflage, Seite 76.

Ich verdünne zur Anstellung der qualitativen Reaction auf Zucker den verdächtigen Harn mit Barytwasser (möglichst im Verhältnisse 1 Harn + 2 Barytlösung), filtrire und giesse 1—2 ccm dieser Lösung in 10—20 ccm käuflichen absoluten Alkohols oder entsprechend mehr 90 procent. Weingeist. Die erhaltene Reaction wird dann mit denjenigen bekannter Zuckerlösungen verglichen, um ein annäherndes Urtheil zu erhalten.

Abgesehen davon, dass man die die Reaction auf Zucker störenden Bestandtheile des Harnes am besten nur durch Baryt entfernen kann, ist man schon deshalb an die Verwendung von Barytwasser gebunden, weil die Alkalien in dieser Verdünnung keine so prägnanten Reactionen geben, da schon die hinzugesetzten geringen Mengen Wasser des Harnes oder der Traubenzuckerlösungen die Reaction verschwinden machen können. Ueber die Anwendung des Kalis zum Nachweise des Zuckers sehe man bei Neubauer-Vogel, 6. Aufl. Seite 76—77. Auch ist man auf die dort angegebene alkoholische Kalilösung angewiesen, da sowohl manche käuflichen Alkalilaugen als auch ursprünglich reine Kali- und Natronlösungen, wenn sie längere Zeit in Glasflaschen aufbewahrt worden sind, schon mit Weingeist für sich Trübungen geben. Kalkwasser giebt schon für sich mit Weingeist eine Trübung, da letzteres aber auch zu geringhaltig an Kalk ist, so könnte derselbe in dieser Form hier nicht in Betracht kommen.

Bei klarem Barytwasser ist man aber auch vor dem so lästigen Kohlensäuregehalt, welchen die Alkalilaugen so häufig zeigen, absolut sicher.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Ueber das Verhalten des Phosphors, Arsens und Antimons bei Weissglühhitze berichten J. Mensching und Victor Meyer die interessante Thatsache, dass Phosphor und Arsen bei Glühhitze ihr Molekulargewicht P^4 und As^4 bedeutend verringern und sich bei Weissglühhitze den Werthen P^2 und As^2 nähern.

Das Antimon verhielt sich merkwürdiger Weise total verschieden vom Phosphor und Arsen. Eine Molekulargrösse Sb^4 existirt für dasselbe überhaupt nicht, es geht beim Verdampfen sofort in einen Molekularzustand über, der einer kleineren Formel entspricht, selbst als Sb^3. Die wirkliche Molekulargrösse des Antimons ist demnach Sb^2 oder Sb^1. Diese

Frage ist noch nicht entschieden, da selbst bei der höchsten Temperatur, welche Verf. anwenden konnten, das Antimongas noch nicht einen unveränderlichen Ausdehnungscoëfficienten hatte.

Näheres über diese theoretisch ungemein interessanten Dampfdichtebestimmungen, welche der Anomalie der vieratomigen Moleküle des Phosphors und Arsens ein Ende zu bereiten scheinen, werden die Verf. noch in Liebig's Annalen veröffentlichen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1833.*)

Anacardsäure aus den Früchten von Anacardium occidentale stellten S. Ruhemann und S. Skinner dar. Dieselbe war früher schon von Städeler erhalten worden; nach den erneuten Untersuchungen hat sie die Formel $C^{22}H^{32}O^{3}$ und ist eine einbasische Oxycarbonsäure. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1861.*)

Ueber den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft hat W. Hempel grosse Versuchsreihen angestellt bezw. anstellen lassen und zwar in Tromsö, Dresden, Bonn, Cleveland und Para. Der wahrscheinliche mittlere Sauerstoffgehalt ergab sich zu 20,93 Proc. Sauerstoff; das beobachtete Maximum war 21,00 Proc. am 22. April 1886 in Tromsö, das Minimum 20,86 Proc. am 26. April 1886 in Para. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1864.*)

Zur Krystallisation der Alkalien aus Alkohol theilt Ch. Göttig mit, dass einige bei der krystallinischen Abscheidung aus wasserhaltigem Alkohol ganz oder theilweise anstatt des Krystallwassers Krystallalkohol aufnehmen. Ein solches Verhalten der Alkalien war bisher nicht bekannt; Verf. wird binnen Kurzem näher darüber berichten. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1907.*)

Die Reinigung des Schwefelwasserstoffs von Arsenwasserstoff. — Dieses sehr wichtige und in den letzten Jahren aussergewöhnlich ventilirte Kapitel bereichert Oskar Jacobsen durch eine neue Erfahrung, welche auf der schon längst bekannten Thatsache beruht, dass Arsenwasserstoff und Jod sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Heftigkeit zu Arsenjodür und Jodwasserstoff umsetzen, während Schwefelwasserstoff auf festes oder in starker Jodwasserstoffsäure gelöstes Jod nicht einwirkt. Man leitet also den Schwefelwasserstoff zur Reinigung in einigermaassen trockenen Zustande über etwas festes Jod. Der Versuch ergab durchaus befriedigende Resultate. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1999.*)

Ueber den Nachweis von Stickstoffverbindungen in selenhaltiger Schwefelsäure berichtet G. Lunge. Selenhaltige, salpetersäurefreie Schwefelsäure giebt mit Diphenylamin dieselbe kornblumenblaue Färbung, wie sie in einer Stickstoffsäure enthaltenden Schwefelsäure entsteht. Mit Eisenvitriollösung überschichtet, entsteht an der Berührungsstelle ein braungelber oder gelbrother Ring. Bei Gegenwart von seleniger Säure kann man also weder mit Diphenylamin noch mit Eisenoxydulsalz auf Stickstoffsäuren reagiren; man wendet deshalb am besten als Reagens Brucin an. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2031.*)

Synthese aromatischer Alkylpolysulfurete. — Während schon eine grössere Anzahl der Reihe der Fettkörper angehörende Alkylsulfide mit mehr als 2 Atomen Schwefel bekannt ist, waren derartige Verbindungen aus der aromatischen Reihe bisher unbekannt. Solche entstehen nach Robert Otto bei der Reduction aromatischer Sulfinsäuren mittelst Schwefelwasserstoffs. Leitet man z. B. Schwefelwasserstoff durch eine nicht zu verdünnte und gelinde erwärmte alkoholische Lösung von Benzolsulfinsäure, so scheidet sich aus derselben ein unangenehm riechendes, dickliches, gelbes Oel ab, welches im wesentlichen aus Phenyltetrasulfid $(C^6H^5)^2S^4$ besteht. Letzteres wird leicht zu Disulfid reducirt, z. B. durch Behandlung mit einer Lösung von farblosem Ammoniumsulfid. Analog erhält man aus der Toluolsulfinsäure das Toluyltetrasulfid $(C^7H^7)^2S^4$, welches aus Alkohol in kleinen bei 75° schmelzenden Blättchen krystallisirt und weit beständiger als ersteres ist, so durch

Ammoniumsulfid nicht zu Disulfid reducirt wird. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2089.*)

Das Vorkommen alkaloidartiger Basen im Paraffinöl, und zwar in dem bei der sächsischen Paraffingewinnung abfallenden, sogenannten gelben Paraffinöle von 0,850 — 0,860 spec. Gew., welches bei der Chininfabrikation Verwendung findet, bemerkte A. Weller. Ca. 500 kg Paraffinöl wurden mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt und die in die saure Lösung übergegangenen Basen abwechselnd und wiederholt mittelst Natronlauge und Aether abgeschieden und mit frischer Säure wieder aufgenommen. Die zuletzt mit Wasserdampf überdestillirten Basen bildeten ein farbloses, auf Wasser schwimmendes Oel von 0,98 — 0,99 spec. Gewicht und sehr intensivem, unangenehmen Geruch, welcher in der Wärme entschieden pyridinartig war. Sie gaben die allgemeinen Alkaloïdreactionen, sind stickstoffhaltig, aber frei von Sauerstoff und Schwefel. Sie verbinden sich unter starker Erhitzung mit Säuren und geben mit flüchtigen Säuren schon in der Kälte starke Nebel. Oxalsäure gab ein schön krystallisirendes Salz in perlmutterglänzenden Blättern.

Eine eingehendere Trennung und Untersuchung der Basen ist noch nicht ausgeführt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2097.*)

Gerh. Krüss und L. F. Nilson veröffentlichen sehr ausführliche und eingehende **Studien über die Componenten der Absorptionsspectra erzeugenden seltenen Erden.** Ausser den Erden der Thorite von Brevig und Arendal wurden auch jene untersucht, welche aus Wöhlerit, aus Fergusonit von Ytterby und Arendal, sowie von Euxeniten von Hilterö und Arendal gewonnen waren; ferner Cerit von Bastnäs und einige Präparate von Didym und Samarium. Das Resultat dieser Untersuchungen, welches von den Verf. in einer grossen Anzahl von Tabellen vorgeführt wird, war, dass die meisten der sogenannten seltenen Elemente zusammengesetzte Körper sind. Nach Ansicht der Verfasser ist an Stelle des Erbiums, Holmiums, Thuliums, Didyms und Samariums die Existenz von mehr als zwanzig Elementen anzunehmen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2134.*)

Die Identität des Cadaverins mit dem Pentamethylendiamin ist von A. Ladenburg jetzt unzweifelhaft erwiesen worden. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2216.*)

Zur Kenntniss des Sparteïns. — Felix Ahrens erhielt durch Behandlung von Sparteïn mit conc. Chlorwasserstoffsäure und Zinn ein Zinndoppelsalz in schönen Krystallen. Nach Entfernung des Zinns mit H^2S wurde die Base durch Kalilauge in Freiheit gesetzt, mit Wasserdämpfen überdestillirt und mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Es hinterblieb Dihydrosparteïn $C^{15}H^{28}N^2$ als farbloses, bei 281 — 284° siedendes Oel. Bei der Oxydation des Sparteïns mit Wasserstoffsuperoxyd gelangte Verf. zu einer fast farblosen, syrupösen Base von stark alkalischer Reaction und der Formel $C^{15}H^{26}N^2O^2$. Dieselbe ist in Aether unlöslich, dagegen in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2218.*)

Ueber einige Beziehungen zwischen anorganischen Stickstoffsalzen und der Pflanze. — Aus der umfangreichen Arbeit von Hans Molisch seien hier nur kurz die hauptsächlichsten Resultate mitgetheilt: 1) Nitrate sind im Pflanzenreiche allgemein verbreitet, in krautigen Gewächsen gewöhnlich in quantitativ bedeutend grösserem Maasse als in Holzgewächsen. 2) Nitrite konnten in keiner der geprüften (etwa 100) Pflanzen aufgefunden werden. Die Pflanze besitzt das Vermögen, Nitrite mit überraschender Schnelligkeit zu reduciren. 3) Nitrite wirken im Gegensatze zu den Nitraten schon in verhältnissmässig verdünnten Lösungen (0,1 — 0,01 Proc.) auf verschiedene Gewächse schädigend. 4) Pflanzen, denen der Stickstoff nicht in Form von Nitraten, sondern nur in Form von Nitriten oder Ammo-

niak geboten wird, enthalten niemals Nitrate. Es erfährt also weder die salpetrige Säure noch das Ammoniak in der Pflanze eine Oxydation zu Salpetersäure. (*Monatsh. f. Chem. 8, 237.*)

Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft in den Schulzimmern. — Wilh. Fossek beschreibt und erläutert durch Zeichnungen einen von ihm zu gedachtem Zwecke construirten Apparat, der durch ein kurzes Referat nicht genügend zu erklären ist und bezüglich dessen etwaige Interessenten hiermit auf die Originalarbeit hingewiesen werden sollen. (*Monatsh. f. Chem. 8, 271.*)

Synthese der Monochlorsalicylsäuren. — Die Salicylsäure wird bekanntlich synthetisch erhalten, indem sich trocknes Kohlensäureanhydrid mit trocknen Phenolnatrium direct in der Kälte zu phenylkohlensaurem Natrium vereinigt, welch letzteres Salz sich dann beim Erhitzen auf 130° im geschlossenen Apparat quantitativ zu salicylsaurem Natrium umlagert. L. Varnholt hat nunmehr analog aus den Natriumsalzen der Chlorphenole die isomeren Chlorsalicylsäuren dargestellt. Die Reaction vollzieht sich auch hier bei der Einwirkung von CO^2 auf Para-, Ortho- und Metachlorphenolnatrium und nachheriges Erhitzen nach den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad C^6\begin{matrix}H^4\\Cl\end{matrix}ONa + CO^2 = C^6\begin{matrix}H^4\\Cl\end{matrix}OCO^2Na;$$

$$\text{II.}\quad C^6\begin{matrix}H^4\\Cl\end{matrix}O\,CO^2Na = C^6\begin{matrix}H^3\\Cl\\OH\\CO^2Na\end{matrix}.$$

(*Journ. f. prakt. Chem. 36, 16.*)

Die Einwirkung von Säuren auf Rhodanwasserstoff studirte Peter Klason. Wasserfreier Chlorwasserstoff ist beinahe ohne Einwirkung auf trocknes Rhodankalium. Ist letzteres aber etwas feucht, so wird von Rhodanwasserstoff und Chlorwasserstoff eine Verbindung in gleichen Molekülen erhalten. Beim Ueberleiten in einer Röhre setzt sich diese Verbindung als weisse, schneeähnliche Masse im oberen Theile derselben ab. Die Verbindung ist wahrscheinlich Thioharnstoffchlorid NH^2CSCl.

Lässt man Rhodanwasserstoff mit einer grossen Menge Mineralsäure und einer verhältnissmässig kleinen Menge von Wasser in Berührung, so geht die Rhodanwasserstoffsäure je nach der Menge des anwesenden Wassers in Kohlenoxysulfid und Ammoniak über, oder es wird Dithiocarbaminsäure gebildet und namentlich das Sulfid und Bisulfid dieser Säure. (*Journ. prakt. Chem. 36, 57.*)

Darstellung und Eigenschaften des Kohlenoxysulfids. — Nach demselben Verfasser verläuft die Bildung von COS nach der Gleichung: $HSCN + H^2O = COS + H^3N$ am exactesten, wenn zu einem erkalteten Gemisch von 520 g englischer Schwefelsäure und 400 ccm Wasser 50 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Rhodanammonium oder Rohodankalium zugesetzt werden. Schon bei 20° fängt ein regelmässiger Strom von COS an; man setzt das Entwicklungsgefäss am besten in ein Wasserbad von 25°.

Das entwickelte Gas enthält kleine Mengen Schwefelkohlenstoff, mehr oder weniger Kohlensäure, Feuchtigkeit und Spuren von Rhodanwasserstoff und wird zur Reinigung durch Kalilauge geleitet. Absolut rein erhält man das COS, wenn das Gas erst durch Kalilauge, dann durch Triäthylphosphin (zur Absorption von CS^2) und zuletzt durch conc. Schwefelsäure geleitet wird.

Das Kohlenoxysulfid ist in reinem Zustande geschmack- und geruchlos. Beim Einathmen erregt es Schwindel, Ohrensausen, Brustbeklemmungen; diese Symptome dauern jedoch höchstens 2 Minuten (wenn das Einathmen nicht fortgesetzt wird) und verschwinden dann, ohne Spuren

von Kopfschmerzen oder andere Unannehmlichkeiten zu hinterlassen. Man fängt das Kohlenoxysulfid am besten über einem Gemisch von gleichen Volumen reiner Schwefelsäure und Wasser auf, da es durch Berührung mit starker Säure nicht zersetzt wird. (*Journ. prakt. Chem. 36, 64.*)

Zur Kenntniss des Arseniks. — A. Geuther erhielt ein braunschwarzes amorphes Arsen, indem er eine Mischung aus 3 Mol. Phosphortrichlorid und 2 Mol. Arsentrichlorid langsam mit kaltem Wasser bis zur Lösung behandelte und dann einkochte, wobei braunschwarzes Arsen ausgeschieden wurde, welches durch Auskochen mit heissem Wasser rein erhalten werden konnte. Wie Bettendorf schon früher gezeigt hat, existirt ferner ein amorphes schwarzes und stahlfarbenes krystallisirtes Arsen. Das bei der Sublimation des Arsens zunächst der Glühstelle sich ansetzende Arsen ist stahlfarben, metallglänzend und rhomboëdrisch krystallisirt, hinter diesem setzt sich schwarzes, glasglänzendes und völlig amorphes Arsen an. Das braunschwarze Arsen hat ein spec. Gew. von 3,70, das schwarze amorphe von 4,71 und das krystallisirte von 5,73. Diese Zahlen verhalten sich nahezu wie 4 : 5 : 6; die Molekularformel des braunschwarzen amorphen Arsens würde danach As^4, die des schwarzen amorphen As^5 und diejenige des krystallisirten As^6 oder ein einfaches Multiplum dieser Grössen sein. — Das stahlfarbene krystallisirte Arsen oxydirt sich bekanntlich an der Luft und verliert dabei Farbe und Glanz, indem es matt schwarz wird. Man schrieb diese Veränderung bisher der Bildung von Suboxyd zu, jedoch irrthümlicher Weise, die Versuche Geuthers lehren nämlich: 1) dass die Oxydation des kryst. Arsens an der Luft vor sich geht unter Bildung von arseniger Säure; 2) dass, wenn die an der Oberfläche der Arsentheilchen entstehende, einen Ueberzug bildende arsenige Säure von Zeit zu Zeit durch Lösen in Wasser weggenommen wird, die weitere Oxydation des Arsens gleichmässig fortschreitet, so dass schliesslich alles Arsen zu As^2O^3 oxydirt wird; 3) dass der nach dem Entfernen der arsenigen Säure (durch Auslaugen mit Wasser) verbleibende schwarze Rückstand keine niedrigere Oxydationsstufe des Arsens darstellt, sondern nur aus metallischem Arsen besteht. —

Zur Kenntniss des Realgars. — Schon Nilsson hat erkannt, dass das Realgar nicht, wie Berzelius meinte, ein selbstständiges saures Sulfid ist, welches wie As^2S^3 und As^2S^5 mit Metallsulfiden Salze bildet. Es gehört vielmehr zur Klasse der Subsufilde und zerfällt, wie A. Geuther nachweist, unter dem Einfluss von Sulfobasen in Arsen und Salze des As^2S^5. Die Zersetzung geht vor sich nach der Gleichung:

$$5As^2S^2 + 6Na^2S = 6As + 4Na^3AsS^4.$$

In offenen Gefässen kann die Operation nicht ohne grossen Verlust von Arsen ausgeführt werden, weil letzteres durch Zutritt der Luft, mit der alkalischen Flüssigkeit zusammen, sich löst. (*Liebigs Ann. Chem. 240, 208.*) *C. J.*

Therapeutische Notizen.

Alantsäure und **Alantol** sind Bestandtheile der Wurzel von Inula Helenium. Bei der Destillation derselben mit Wasser geht ein Gemenge über, welches aus Helenin $C^{12}H^{16}O^2$, Alantsäure-Anhydrid $C^{15}H^{20}O^2$ und Alantol $C^{20}H^{32}O$ besteht. Die Alantsäure krystallisirt aus Alkohol in reinen Krystallen, schmilzt bei 91° C., sublimirt unter Abgabe von H^2O und verwandelt sich in Alantsäure-Anhydrid. Beide Säuren sind in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und bilden mit Alkalien in Wasser lösliche Salze. Das Alantol ist eine aromatische Flüssigkeit, welche bei 200° C. siedet, die Polarisationsebene nach links dreht und ozonisirende Eigenschaften hat, man kann es daher dem Terpentinöl vergleichen, welches es in Bezug auf seine Anwendung bei Lungenaffectionen wohl verdrängen wird, da es sich zum Einathmen sowohl, wie zum inneren Gebrauch besser eignet, als das

Terpentinöl. Das Helenin sowohl, wie die Alantsäure und das Alantol sind Antiseptica, welche besonders bei tuberkulösen Krankheiten wesentliche Linderung verschaffen sollen, wenn auch bis jetzt mit denselben noch keine distinkten Heilerfolge erzielt wurden. (*Mittheilungen von Marpmann aus Bresl. ärztl. Zeitschr. 5. 1887.*)

Hygieine des Haars von Prof. J. Leslee Foley in Boston. — Von Kindheit auf sollte das Haar gepflegt werden, damit es nicht in späteren Jahren erkrankt und ausfällt. Der Kopf des Säuglings soll von Geburt an mit lauwarmem Wasser und Castilseife zwei- oder dreimal wöchentlich gewaschen und täglich mit möglichst weicher Bürste gebürstet werden. Später behandelt man das Haar der Kinder mit einer härteren Bürste, um Staub und Schuppen zu entfernen, und mit einer weichen, um das Haar zu glätten. Es darf nicht ein feiner, sondern nur ein grober Kamm beim Kinde zum Scheiteln des Haares zur Verwendung gelangen.

Der Jüngling soll seine Kopfhaut durchschnittlich mindestens einmal im Monat mit einem Gelbei oder Weissei waschen. Dieses wird gut in die Haarwurzeln eingerieben und dann mit heissem Wasser und Seife abgewaschen, endlich mit klarem kalten Wasser abgespült. Die Kopfhaut wird dann sorgfältig durch tüchtiges Reiben mit einem Handtuch abgetrocknet, bis ein angenehmes Wärmegefühl entsteht. Dann wird als Pomade etwas Kokosnussöl angewendet, welches nicht so schnell ranzig wird wie thierische Fette. Besonders wichtig ist es, dass sprödes, trockenes Haar eingefettet wird. Zu viel Oel schadet, weil das Haar zu leicht sich mit Staub bedeckt. Es ist zu empfehlen, dem Oel kein Aroma zu geben, da dieses ein Ranzigwerden desselben verdecken könnte. Das beste Aroma giebt Eau de Cologne. Man fette das Haar unmittelbar nach dem Waschen, weil das Oel dann schneller aufgesogen wird.

Gegen eine starke Anhäufung von Schinnen wendet man tägliche Waschungen von Alkohol 80 Proc. und aromatischem Salmiakspiritus ana mit etwas weichem Wasser an. Die fixen Alkalien, wie Borax, weinsaure Salze, Soda, sind schädlich, weil sie die natürliche Elasticität des Haars vermindern. Bei den Waschungen mit Salmiakspiritus muss man die Augen schliessen, damit nichts hineingeräth. Die Kopfhaut muss ebenso gut täglich gewaschen werden wie Hände und Gesicht. Täglich, am besten Morgens und Abends, muss das Haar gebürstet werden und zwar sanft in der Richtung, in welcher es liegt. Die Behandlung mit harter und weicher Bürste, wie oben bereits angegeben, regt die Circulation in den Haarpapillen an, und dadurch wird das Wachsthum befördert. Denselben Effect haben die Haartonika. Ein ausgezeichnetes Haartonikum ist:

Rp. Ac. carbol. 2,0
Tinct. nuc. vom. 7,5
Tinct. cinchon. rubr. 30,0
Tinct. cantharid. 2,0
Aq. coloniens. }
Ol cocois } ana qs. ad . . 120,0
M. D. 1—2 mal tägl. mit einem weichen Schwamm einzureiben.

Das wird das Ausfallen der Haare verhindern und einen luxuriösen Haarwuchs hervorrufen. Feinzähnige Kämme sollten nur nach Sportsmansausdruck angewandt werden, „um Jagd zu machen.“ Sie machen Hautabschürfungen und können dadurch Eingangspforten für Pilzkrankheiten schaffen. Dr. Leonhard urtheilt über die Wahl von Bürste oder Kamm wie folgt: Eine Bürste mit silbernen Borsten zerkratzt die Kopfhaut, ein Kamm mit zu scharfen Zähnen zerbricht die Haare. Die Büschel einer guten Haarbürste müssen gleich weit von einander stehen, die einzelnen Borsten aber müssen nicht ganz gleich lang sein, damit jeder Theil der Kopfhaut von der Bürste bedeckt wird und jedes Haar in ihr Bereich kommt. Die

Zähne eines guten Kammes müssen regelmässig stehen, und ihre Spitzen müssen abgerundet sein. Man muss ihn gegen das Licht halten, um Splitter oder Rauhigkeiten an den Zähnen zu entdecken, denn diese zerbrechen die Haarschäfte. Bekommt ein Zahn einen Splitter, so wird er am besten ganz ausgebrochen. Drahtbürsten leisten nicht mehr als Kämme und sind nicht so gut wie gute Borstenbürsten.

Für Sauerstoffzufuhr zum Kopf muss durch leichte, luftige Hüte gesorgt werden. Man sollte immer oder möglichst häufig ohne Kopfbedeckung gehen. Leute, die fortwährend eine Kopfbedeckung tragen, verlieren leicht ihre Haare, die Frauenhüte gestatten eine bessere Ventilation, daher haben Frauen auch längere Haare. Das Haar muss regelmässig einmal im Monat geschnitten werden. Häufiges Haarschneiden soll den Haarwuchs begünstigen, doch ist Dr. Pincus aus Berlin der entgegengesetzten Ansicht. Die Enden der Haare spalten sich und müssen abgeschnitten werden. Scharfe Scheeren müssen gebraucht werden. Der Bart sollte während seiner Entwickelung nicht abrasirt werden, damit sein natürliches Wachsthum nicht gestört werde. Das Rasiren macht die einzelnen Haare frühzeitig steif und hart und verändert ihre Farbe, indem es sie roth oder braun färbt. Oel und Bürste mag nach Belieben beim Bart benutzt werden. Das Rasirmesser sollte vor dem Gebrauch in schwache Karbolsäurelösung getaucht werden, um die Uebertragung von Bartkrankheiten zu verhüten.

Die Frauen sollten ihr Haar lieber bürsten als kämmen, die gespaltenen Enden abschneiden und es lose flechten, damit die Kopfventilation freier ist, und damit die Haare nicht durch zu starken Zug zerbrochen oder ausgerissen werden, und die Saftcirculation im Haare nicht durch mechanischen Druck gestört wird. Vor dem Zubettgehen sollen die Frauen ihre Haare lösen. Die Haare in Locken zu brennen oder zu bleichen, ist schädlich. Bei bettlägerigen Kranken soll das Haar täglich gefettet und mit einem groben Kamm gekämmt werden. Die Haut wird zweimal wöchentlich mit Schwamm und etwas Seifenwasser gewaschen.

Das Ausfallen der Haare kann Folge sein von permanenten Reizen, wie schweren Coiffuren, Scheitel (letztere machen Kopfschmerzen), täglichen Douchen, Färben (letztere enthalten Eisen oder Silbernitrat). Uebermässige körperliche und geistige Anstrengungen, Schlaflosigkeit schädigen das Wachsthum des Haares. In Fällen, wo es an Fett aus den Talgdrüsen fehlt, macht Tincture of bear-berry (Uva ursi) dasselbe weich, glänzend und geschmeidig. (*Durch D. M. Z. 1887/48. — aus New-York M. J.*)

Jambulsamen gegen Diabetes. — Der Samen stammt von Eugenia jambilina und wurde gepulvert vierstündlich in Dosen von 3 Decigramm mit gutem Erfolg verabreicht. (*Aus Brit. M. J. durch D. M. Z. 1887/51.*)

Wie soll Santonin verordnet werden? — Das Santonin, in den alkalischen Verdauungssäften löslich, wird so schnell im Darm resorbirt, dass es die Würmer nicht tödten kann. Küchenmeister hat nachgewiesen, dass dasselbe in Krystallform die Askariden nicht tödtet, sondern nur in Lösung. Es empfiehlt sich daher, es in einer schwer resorbirbaren Lösung und zwar mit Oel zu geben.

Rp. Santonini . . 0,18
Olei Olivar. . 60,0
In 4 Dosen zu nehmen.

Will man die Wirkung steigern, fügt man Zitwersamenöl hinzu und will man die Peristaltik anregen, setzt man zu jeder Dosis 7,5 g Ricinusöl, doch bleibt in diesem letzteren Falle das Medikament zu kurze Zeit im Darme, um ausreichend zu wirken. (*Aus the Medic. Record. durch D. Med. Z. 1887,52.*)

Acidum gymnemicum soll von Hooper aus den Blättern von Gymnema sylvestris dargestellt worden sein. H. veröffentlicht über diese Asclepiadee aus Deccan (in der „Nature" 1887. v. 14./4.) sehr interessante Studien.

Wenn man die Blätter kaut, soll man die Fähigkeit verlieren zwischen süss und bitter zu unterscheiden. Zucker und Chinin sollen wie Kreide schmecken; auch wenn man Zucker mit anderen Substanzen vermengt, soll man denselben nicht herauszuschmecken vermögen. (*Aus Rev. scientif. 1887/19. durch D. M. Z. 1887/54.*)

Bei mit Gelatine überzogenen Chininpillen hat Dr. Stockard aus Columbus in Miss. häufig die Beobachtung gemacht, dass dieselben die Därme unverdaut passiren, auch wenn keine Gastroenteritis vorhanden ist, während er diese Erfahrung niemals mit frisch gefüllten Gelatine-Kapseln oder anderen gelatinirten Pillen machte und warnt daher davor, die letzteren in dieser Umhüllung zu verschreiben. (*Aus the Med. Record. durch D. M. Z. 1887/58.*)

Mallotoxin, diese krystallinische Substanz sollen A. G. und W. H. Perkin aus dem Kamala dargestellt haben, indem sie fein vertheiltes Kamala mit Schwefelkohlenstoff schüttelten, den gewonnenen gelbbraunen Auszug auf dem Wasserbade eindampften, bis sich beim Abkühlen ein gelbbrauner Niederschlag bildete, welcher, zur Entfernung der harzigen Substanzen, mit kleinen Portionen Schwefelkohlenstoff behandelt und dann zur Krystallisation gebracht wurde. Die reine Substanz soll schmale fleischfarbene Nadeln bilden. (*Aus Americ. Drogz. durch D. M. Z. 1887/58.*)

Die Gymnocladus canadensis-Bohne (Kentucki'sche Kaffeebohne) wirkt nach R. Bartholow giftig, Fliegen werden durch das wässerige Extract derselben betäubt.

Polygonum hydropiperoides wurde von Eberle als das beste Mittel gegen Amenorrhöe empfohlen und von Porter durch Versuche bei Thieren geprüft. Er verwendete das Fluidextract in Dosen von 8—20 g und geschah die Einführung in die Peritonealhöhle. Nach kleinen Dosen folgte Wiederherstellung, nach grösseren der Tod nach ca. 12 Stunden. Auch hat diese Droge Abort hervorrufende Eigenschaften.

Arenaria rubra ist in Bezug auf ihre arzneiliche Wirkung von Ladowsky, Viguier und Bertheraud näher studirt und wird sowohl gegen chronische und acute Blasenleiden als auch gegen Steinkonkremente empfohlen.

Pillen:

Rp. Extr. aquos. Arenariae rubrae . . 4,0
f. l. a. pil. Nr. 30.
4—5 Stück vor dem Mittag- und Abendessen.

Syrupus Arenariae rubrae:

Rp. Arenariae rubrae
(die ganze Pfl. vor d. Blüthe) — 40,0
Aquae . . . . — 250,0
Sacchari . . . . — 400,0
6—7 Theelöffel Tags über.

(*Durch D. M. Z. 1887/60.*)

Unechtes Lactucarium. — Dr. Hanausek berichtet über eine Lactucarium-Imitation, welche aus Körnern verschiedener Grösse und bräunlicher Farbe bestand, die geruch- und geschmacklos waren, in Wasser gelegt aufquollen und in kleine rundliche Körner zerfielen. Die Untersuchung ergab, dass die Waare aus altem Weizengebäck hergestellt war, welche befeuchtet und nochmals geröstet worden war. (*Aus Pharm. Post durch D. M. Z. 1887/60.*)

Mittel gegen den Schnupfen. — Fritzsche-Berlin wendet bei acutem Schnupfen innerlich Acid. salicylicum in Oblaten 0,2—0,3—2—3 Proc. (?), daneben ein Riechmittel an, welches aus: Acid. acetic. glaciale, Acid. carbolicum ana 2,0, Mixt. oleos. bals. 8,0, Tinct. Moschi 1,0 besteht. Hiervon

werden 50 Tropfen auf Watte gegossen, die sich in einer weithalsigen Flasche befindet und hieran wird anfangs alle halbe Stunden, später in grösseren Intervallen je 10 Minuten lang mit jedem Nasenloch gerochen. (*Aus Berl. klin. W. 1887/27. durch D. M. Z. 1887/62.*) — Martin empfiehlt gegen Schnupfen: Cocaïn. hydrochl. 0,1, Coffeae tostae pulv. und Sacch. pulv. ana 0,5 — stündlich eine Prise zu schnupfen. (*Aus Revue int. des sc. méd. 1887/3. durch D. M. Z. 1887/62.*) *P.*

Vom Auslande.

Künstlichen rosafarbenen Spinell mit allen seinen physikalischen, besonders optischen, sowie chemischen Eigenschaften erhielt Meunier in folgender Weise. Der Boden eines Graphittiegels wurde mit einer Schicht reiner fein pulverisirter und fest angedrückter Magnesia ausgefüttert, eine innige Mischung von feinst gepulvertem Kryolith mit Chloraluminium darauf gegeben und mit einem Gemenge von Thonerde mit viel Magnesia und, weil man ein rothes Product erzielen wollte, mit Spuren von Kaliumbichromat der Tiegel aufgefüllt. Nach fünf- bis sechsstündigem starken Glühen liess man möglichst langsam erkalten. Beim Zerschlagen der Masse fanden sich in einer grauen Schmelze von sehr verwickelter Zusammensetzung Hohlräume, deren Wandungen mit sehr kleinen, aber vollkommen ausgebildeten glänzendrothen Krystallen von Spinell ausgekleidet waren, welche unter dem Mikroskop sich als reguläre Octaëder ohne jede Combination darstellten und auch genau denselben Härtegrad wie Spinell besassen. Die Anwesenheit des Kryoliths bei dieser Mineralsynthese hat sich als durchaus unerlässlich herausgestellt. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 32.*)

Bei der **Harnstoffbestimmung** mittelst Alkalihypobromiten hat man zuweilen mit einer sehr lästigen Schaumbildung auf dem Harn zu kämpfen, welche mitunter zu stundenlangem Warten nöthigt, bevor zur Ablesung des entwickelten Stickstoffvolumens geschritten werden kann. (Dieses Wartenmüssen ist nicht nur lästig, sondern nach meinen Erfahrungen auch sehr schädlich, weil nach der in etwa 10 Minuten in der Hauptsache beendeten Stickstoffentwickelung sofort eine Entwickelung von Sauerstoff sich anschliesst, so dass man bei verspäteter Ablesung regelmässig ein zu grosses Gasvolumen erhält, also den Harnstoffgehalt zu hoch berechnet. Der Referent). Méhu empfiehlt nun zur Beseitigung des obigen Missstandes, in dem Rohr, worin die Einwirkung des Hypobromits auf den Harn stattfindet, eine kleine Talgkugel aufsteigen zu lassen, wodurch der Schaum fast momentan verschwindet. Desgleichen wird der beim Ablassen ascitischer Flüssigkeiten durch den Trocart den Eimer oft zu zwei Dritteln füllende Schaum sofort beseitigt, wenn man einige Tropfen geschmolzenen Talg von einer Kerze darauffallen lässt. Dass zu starkes Aufschäumen eines kochenden Syrups durch eine Spur Butter beseitigt werden kann, ist bekannt. (*Journ. de Pharmac. et de Chim. 1887, T. XV, p. 607.*)

Eine neue volumetrische Methode der Harnstoffbestimmung empfiehlt und beschreibt Campari. Dieselbe beruht auf der Bestimmung der Menge Kohlensäure, welche sich unter dem Einfluss von Salpetrigsäure aus Harnstoff entwickelt.

Man bringt in einen, etwa 150 ccm fassenden Entwickelungskolben 20 ccm einer zehnprocentigen wässerigen Lösung von Kaliumnitrit, 2 ccm des zu untersuchenden Harns oder einer beliebigen Harnstoff enthaltenden Flüssigkeit und endlich 2 ccm 5procentiger verdünnter Schwefelsäure, worauf man sofort den Gummistöpsel aufsetzt, in welchem ein erst schief aufsteigendes, dann im spitzen Winkel senkrecht nach unten gebogenes und mit seinem Ende in einen graduirten, mit 110 ccm gesättigtem Kalkwasser beschickten Cylinder tauchendes Glasrohr sitzt. Man erwärmt nun sehr langsam, so dass bis

zur vollständigen Austreibung der entwickelten Kohlensäure und beginnenden Erwärmung des absteigenden Rohrschenkels 15 Minuten verbraucht werden, worauf man von dem durch Bildung von Calciumcarbonat getrübten Kalkwasser nach der Filtration 10 ccm mit einem Tropfen Phenolphtaleïnlösung roth färbt und die Anzahl von Cubikcentimetern einer Zehntel-Normaloxalsäurelösung bestimmt, welche bis zur Herstellung der Neutralität und Entfärbung der Flüssigkeit verbraucht werden. Dieses Volumen wird mit 0,0165 multiplicirt und das Product von der Zahl 0,15 subtrahirt. Die Differenz giebt dann die Menge des in 2 ccm der untersuchten Flüssigkeit enthaltenen Harnstoffs an.

Die Begründung dieser Rechnung ergiebt sich aus Folgendem. Ein Molekül Harnstoff entwickelt mit einem Molekül Salpetrigsäure ein Molekül Kohlensäureanhydrid nach der Gleichung

$$CO(NH^2)^2 + 2HNO^2 = 3H^2O + 4N + CO^2,$$

welche letztere ein Molekül Calciumoxyd neutralisirt. Folglich entspricht ein Molekül des letzteren einem Molekül Harnstoff (= 60). Da nun 1 ccm gesättigtes Kalkwasser 0,001273 g Calciumoxyd enthält, so enthalten 110 ccm Kalkwasser 0,14003 g Calciumoxyd, welche Menge wieder 0,15 g Harnstoff entspricht.

Verwendet man also 110 ccm Kalkwasser und zieht nach vollendeter Operation von der Zahl 0,15 diejenige Menge von Harnstoff ab, welche dem nicht in Carbonat umgewandelten Calciumoxyd entspricht, so muss der sich ergebende Rest nothwendig diejenige Menge von Harnstoff ausdrücken, welche dem als Carbonat gefällten Kalk und damit der Titerverminderung des benutzten Kalkwassers entspricht.

Um diejenige Menge von Harnstoff zu erfahren, welche eben jenem nicht gefällten und somit in Lösung verbliebenen Kalk entspricht, benutzt man die Thatsache, dass 1 Mol. Oxalsäure 1 Mol. Calciumoxyd neutralisirt und daher analytisch einem Molekül Harnstoff entspricht. Folglich entsprechen 1000 ccm Zehntel-Normaloxalsäure 1,50 g Harnstoff und somit 1 ccm 0,0015 g Harnstoff. Multiplicirt man daher die Zahl der Cubikcentimeter Zehntel-Normaloxalsäure, welche zur Neutralisation von 10 ccm des am Endeder Operation vom Calciumcarbonat abfiltrirten Kalkwassers nöthig waren, zunächst mit 11, um das Resultat der Gesammtmenge anzupassen, und das Product mit 0,0015, so erreicht man dasselbe, als wenn man, wie oben vorgeschrieben, der Einfachheit halber gleich mit 0,0165 multiplicirt, d. h. man erfährt diejenige Menge von Harnstoff, welche dem in Lösung gebliebenen Calciumoxyd entspricht. Diese Menge von 0,15 g d. h. von derjenigen, welche dem ursprünglichen Kalkgehalte jener 110 ccm Kalkwasser entspricht, abgezogen, muss natürlich als Rest diejenige Zahl hinterlassen, welche direct in Grammen angiebt, wieviel Harnstoff dem ausgefällten Kalk entspricht und somit in der untersuchten harnstoffhaltigen Flüssigkeit enthalten war.

Ein Vorzug dieser Methode vor den üblichen anderen besteht darin, dass man nicht nöthig hat, vor Beginn der Arbeit eine Vorprüfung auszuführen und nach deren Ausfall den Harnstoffgehalt der Flüssigkeit durch passende Verdünnung etwa 1 Proc. gleich zu machen, es darf vielmehr der Harnstoffgehalt mehrere Procente betragen. Die erhaltenen Resultate einer grösseren Versuchsreihe sollen durchaus erwünschte gewesen sein. Wenngleich eine Schattenseite des neuen Verfahrens offenbar in der Möglichkeit liegt, dass Salpetersäuredämpfe bei unvorsichtigem Erhitzen in das Kalkwasser gelangen können, so glaubte Referent doch, dieselbe ausführlich besprechen zu sollen, da die Mängel der anderen Harnstoffbestimmungsmethoden nur zu bekannt sind. (*L'Orosi, 1887, Magg. p. 145.*)

(Anstatt ohne Weiteres einen bestimmten Kalkgehalt des Kalkwassers anzunehmen und in die Rechnung einzustellen, wird der vorsichtige Arbeiter mit Titernahme des ihm zur Verfügung stehenden und nothwendig alkalifreiem Kalkwassers beginnen. D. Ref.)

Der Harn von Fleischfressern ist besonders bezüglich seines Harnsäuregehaltes von Sanarelli genau untersucht worden. Die Ergebnisse seiner langen, in einer umfangreichen Abhandlung niedergelegten Arbeit lassen sich in wenigen Sätzen zusammenfassen. Die in der Regel saure Reaction des Harnes der Fleischfresser kann sowohl bei reiner Fleischkost als auch bei gemischter mitunter alkalisch sein. In solchem Harn können ein oder mehrere Oxydationsproducte des Stoffwechsels, vorab die Harnsäure ausnahmsweise fehlen. Ein solches Fehlen der Harnsäure kann aber zuweilen auch in einem Harn von ungewöhnlich stark saurer Reaction constatirt werden. Die von anderen Forschern gemachte Beobachtung, dass nach einer starken Muskelarbeit die Reaction des Harns erst weniger stark sauer, dann alkalisch wird, bleibt hier ausser Betracht, weil die Versuchsthiere, in Gefangenschaft gehaltene Hunde und Füchse, vor jeder körperlichen Anstrengung geschützt waren. (*Annali di Chim. e Farmacol. 1887, Maggio, p. 273.*)

Die Giftigkeit des Harns ist eine bekannte Thatsache. Neu sind die vergleichenden Studien über die relative Giftigkeit des Harns verschiedener Thiere, welche Charrin ausführte, wobei er sich der subcutanen Anwendungsweise bediente. Einleitend bemerkt derselbe, dass ein Kaninchen pro Tag und pro Kilogramm Körpergewicht 61 ccm Harn mit einem Harnstoffgehalt von 0,526 g absondert, während beim Menschen auf 1 kg Körpergewicht nur 18 ccm Harn und 0,46 g Harnstoffausscheidung kommen. Menschenharn tödtet ein Kaninchen erst in der Menge von 40 bis 50 ccm pro Kilo Kaninchengewicht, während vom Kaninchenharn selbst an diesem Thier schon 15—20 ccm denselben Effect haben. Auch sind die Vergiftungssymptome nicht ganz gleich, da nur nach der Vergiftung mit Menschenharn das Herz des sofort nach dem eingetretenen Tode geöffneten Kaninchens noch einige Zeit schlägt. Dass nicht die Harnstoffmenge das ausschlaggebende Moment für den Grad der Giftigkeit eines Harns ist, geht aus obigen Zahlenangaben hervor.

Auf 1 Kilogramm eigenen Körpergewichts sondert der Mensch in 24 Stunden soviel Harngift aus, als zur Tödtung von 464 g lebenden Thierkörpers im Falle subcutaner Application genügt, während beim Hunde die letztere Zahl den Werth von 3000 g, beim Kaninchen sogar einen solchen von 4184 g besitzt. Die Art der Giftsubstanzen bleibt noch zu erforschen. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 611.*)

Die physiologische Wirkung einiger Theerfarben ist von Arloing und Cazeneuve studirt worden und zwar betrafen ihre Untersuchungen eine in Frankreich sehr viel gebrauchte rothe Farbe, welche aus 2 Theilen Roccellaroth und 1 Theil Bordeauxroth gemischt wird. In dem Zeitraum von 145 Tagen erhielt ein 35 kg schweres Schwein mit seiner Nahrung 725 g jenes Theerfarbengemenges ohne die geringste Störung seines Wohlbefindens zu verrathen. Nahm doch sein Körpergewicht während der Versuchszeit um 26 kg zu. Gleiche Resultate wurden bei Fütterung von Hunden erhalten. Bei Einführung exorbitanter Dosen, also z. B. von 3 g auf 1 kg Körpergewicht mittelst hypodermatischer Injection traten allerdings durch Anhäufung des Farbstoffes im Blut veranlasste Circulations- und Respirationsstörungen ein, bei denen das vasomotorische Nervensystem zersetzt, dann die Respiration und schliesslich das Herz in Mitleidenschaft gezogen wurde. Die genannten Autoren halten es unter diesen Umständen für dringend wünschenswerth, dass zwischen Anilinfarben und Anilinfarben unterschieden und ein amtliches Verzeichniss der unschädlichen und damit zu jeder Verwendung zugelassenen aufgestellt werde. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 609.*)

Der Nachweis von Anilinfarbstoffen im Rothwein wird von Carpenne nach einem ganz neuen Principe geführt. Ausgehend von der Thatsache, dass das Oenocyanin, der natürliche Farbstoff des Rothweins, Fermentzellen

nicht färbt, sammelt der Autor die aus Weisswein entstandenen Hefeabsätze, wäscht sie auf einem Filter bis zur völligen Neutralität des ablaufenden Waschwassers aus und bewahrt dieses Reagensferment im gut verschlossenen Glase als feuchte Masse auf. Man bringt von ihr eine kleine Menge zu einigen Cubikcentimetern des zu untersuchenden Rothweins und betrachtet verschiedene Tropfen dieser Mischung unter dem Mikroskop, wobei man am besten nur diffuses Licht unter den Objectträger gelangen lässt. Zeigen sich die Saccharomyceten gefärbt, so liegt Zusatz von Theerfarbstoff zum Rothwein vor, sind sie farblos, so verschärft man die Probe durch vorheriges Einengen des Rothweins, Ausfällen der Tartrate mit Alkohol, abermaliges Einengen und Aufnahme des Rückstands in sehr wenig Wasser. Findet auch jetzt keine Färbung der zugesetzten Fermentzellen statt, so darf die Abwesenheit von Theerfarbstoffen als erwiesen betrachtet werden. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 39.*)

Ueber Glycerinaldehyd. — Da nach Gorup-Besanez der Mannit unter der Einwirkung von Platinschwarz eine Glycose und Mannitsäure liefert, so suchte Grimaux dieses Oxydationsverfahren auch dem Glycerin gegenüber zur Anwendung zu bringen in der Absicht, Glycerinaldehyd, $C^3H^6O^3$, auf diesem Wege zu erhalten. Da der Glycerinaldehyd mit Glycose nicht nur isomer, sondern auch wie diese gleichzeitig ein mehratomiger Alkohol und ein Aldehyd ist, so lohnte es sich wohl der Mühe, zuzusehen, ob derselbe in eine gährungsfähige Glycose übergeführt werden kann oder vielleicht selbst direct gährungsfähig ist. Es wurde dann auch wiederholt Gährung des rohen Glycerinaldehyds beobachtet. Dieselbe schreitet sehr langsam vorwärts und geht nicht bis zur Verjährung sämmtlichen Glycerinaldehyds weiter, da der vorhandene Ueberschuss von Glycerin ihr hindernd in den Weg tritt. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 35.*)

Phylloxera und Magnesia scheinen nicht auf freundschaftlichem Fusse mit einander zu leben, wenigstens fand Dujardin, dass sich aus mehreren tausend diesbezüglichen statistischen Aufzeichnungen ein günstiger Einfluss eines starken Magnesiagehaltes im Boden der Weinpflanzungen auf deren Widerstandsfähigkeit gegen die Angriffe der Phylloxera unzweifelhaft ergab. Nicht nur unsere heimische Vitis vinifera konnte in solchem Boden den Kampf mit jenem Feinde länger und siegreich bestehen, sondern auch die amerikanische Rebe, welche ja bekanntlich von Phylloxera überhaupt nicht angegriffen wird, entwickelt sich darauf besonders gut. Dass der Magnesiagehalt der Asche der amerikanischen Rebe überhaupt ein höherer sei, als derjenige der unserigen, konnte ebenso festgestellt werden, wie die Thatsache, dass dieser Magnesiagehalt sich nicht nur auf die Asche des Holzcylinders und der Rinde der Wurzel beschränkt, sondern in der Asche der Korkschicht, von der aus ja die Angriffe der Phylloxera erfolgen, ein Maximum erreicht. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 35.*)

Höhere Alkohole im Cognac haben Claudon und Morin nachgewiesen und ihrer Art nach durch peinlich durchgeführte fractionirte Destillation von 250 g eines bei der Destillation nachweislich echten Cognacs erhaltenen Fuselöles genau bestimmt. Sie fanden darin in Procenten ausgedrückt:

Wasser	18,5
Aethylalkohol	10,5
Propylalkohol	8,3
Isobutylalkohol	3,2
Normalen Butylalkohol	34,5
Amylalkohol	24,1
Aetherische Oele	0,9

Die damit erwiesene Gegenwart von normalem Butylalkohol war den Autoren insofern interessant, als sie die Erklärung bot für die Entstehung erheb-

licher Mengen freier Buttersäure, welche in einem bestimmten Falle eine grosse Menge werthvollen alten Cognacs ungeniessbar gemacht hatte. Dieser normale Butylalkohol ist das Product der Thätigkeit von Bacillus butylicus, welcher den im Weine vorhandenen Rest Zucker, so wie vorhandenes Glycerin selbst bei Anwesenheit von 8—10 Procent Aethylalkohol in Butylalkohol umsetzt. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 631.*)

Die Schädlichkeit gegypsten Weines musste Marty, derselbe, welcher es durchsetzte, dass für den zum Gebrauch der französischen Armee bestimmten Wein das früher gestattete Maximum von 4 g Kaliumsulfat im Liter auf 2 g herabgesetzt wurde, an sich selbst erfahren. Er litt wochenlang an Schmerzen in der Gegend der Magengrube und am unteren Schlundende, welche etwa eine Stunde nach der Mahlzeit auftraten, sich zu wirklichen Krämpfen steigerten, von einem Gefühl lästiger Trockenheit in der Kehle begleitet, sowie von leichten Kolikanfällen und halbflüssigen Stühlen gefolgt waren. Angewandte Arzneimittel sowie Aenderungen in der Diät blieben erfolglos, bis der Weingenuss von einem halben Liter bei der Hauptmahlzeit unterblieb. Die angestellte Untersuchung ergab in dem Wein einen Gehalt von nahezu 4 g Kaliumsulfat im Liter, während Kaliumbitartrat gänzlich fehlte, somit lag stark gegypster Wein vor. Nach völliger Beseitigung der Verdauungsbeschwerden wurde der Wein ersetzt durch einen verdünnten Weingeist von gleichem Alkoholgehalt mit Zusatz von 2,5 g Kaliumbitartrat auf das Liter. Während dieses Getränk ohne jeden Nachtheil ertragen wurde, traten die alten Verdauungsstörungen alsbald wieder ein, als das Kaliumbitartrat durch 4 g Kaliumsulfat in dem künstlichen Getränk ersetzt wurde und ebenso kehrten sie nach erfolgter Herstellung wieder, als zum Genuss des alten Weines zurückgekehrt wurde. Marty hält daher 2 g Kaliumsulfat im Liter für das höchstmögliche Zugeständniss. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 595.*)

Die Gährung des Zuckers mit elliptischer Hefe, welche letztere aus einem 1885er Wein stammte und durch verschiedene Culturen erst gereinigt, von andern Fermenten befreit wurde, liefert ein Product von wesentlich verschiedenem Geruche, wie jenes, welches man mit Bierhefe erzeugt.

Claudon und Morin liessen 100 Kilogramm Rohrzucker in der erstbezeichneten Weise vergähren und erhielten dabei:

Aldehyd	Spuren,
Aethylalkohol.	50615,0 g
Normalen Propylalkohol .	2,0 „
Isobutylalkohol	1,5 „
Amylalkohol	51,0 „
Oenanthäther	2,0 „
Isobutylenglykol. . . .	158,0 „
Glycerin	2120,0 „
Essigsäure	205,3 „
Bernsteinsäure	452,0 „

Wie man sieht, betragen die höheren Alkohole, unter denen wieder der Amylalkohol in höchstem Grad überwiegt, kaum 0,1 Procent der Menge des Aethylalkohols. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XV, p. 628.*)

Als Phlegma bezeichnet man bekanntlich bei der Spiritusgewinnung jene nach Abdestilliren der Hauptmenge des Weingeists verbleibenden Rückstände, welche neben Wasser auch noch die höher siedenden Alkohole, sowie einen nicht unerheblichen Rest von Weingeist enthalten. Die Abscheidung und Verwerthung des letzteren wird durch die gleichzeitige Anwesenheit der Fuselöle, sowie anderer, theils in Folge ihres schlechten Geruchs oder Geschmacks, theils wegen ihrer toxischen Wirkung lästiger Beimengungen nicht

wenig erschwert. Nach Roussan und Godefroy wird diese Schwierigkeit in der Hauptsache beseitigt, wenn man auf 1 Hectoliter Phlegma etwa 70 g Chlorkalk in der Kälte einwirken lässt. Der unangenehme Geruch erfährt sofort eine Aenderung und bei der nachfolgenden fractionirten Destillation verrathen nur noch die ersten zwei Zehntel des Destillats durch reducirende Wirkung auf ammoniakalische Silberlösung einen Gehalt an dem so gefürchteten Aldehyd, während ohne die Behandlung mit Chlorkalk derselbe in allen Theilen des Destillats schon am Geruche zu erkennen ist. Auch soll diese Procedur die schliessliche Alkoholausbeute um 6—7 Procent erhöhen. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 33.*)

Die Wollschweisswaschwässer enthalten, wenn sofort nach dem Waschen der Wolle untersucht, nur Spuren von Ammoniak, während sich beim Stehenlassen eine in den ersten Tagen ziemlich rasche, dann wieder langsamer werdende Zunahme des Ammoniakgehaltes bemerklich macht, so dass das Ammoniak von 0,38 g im Liter nach 8 Tagen auf 1,55 g, nach 10 Monaten auf 2,40 g gestiegen gefunden wurde. Dasselbe kann durch Kochen vollständig ausgetrieben werden und ist nach Butsine in der Form von Ammoniumcarbonat vorhanden, welches hier als Zersetzungsproduct des in der Schweisssecretion und damit auch im Wollschweisse reichlich vorhandenen Harnstoffs zu betrachten ist, der sich in den Wollschweisswaschwässern ganz ebenso wie im faulenden Harn weiter zersetzt. Neben dem Ammoniak sind jedoch im Wollschweisswaschwasser noch verschiedene Amine vorhanden, wenigstens werden sie während der Einengung desselben frei. Diese weiteren flüchtigen Basen, welche bisher noch nicht näher charakterisirt waren, sind von dem genannten Autor als Monomethylamin und Trimethylamin bestimmt worden. Die Menge des ersteren beträgt 4, die des letzteren 1 Procent von der Menge des vorhandenen Ammoniaks. (*Ac. d. sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 38.*)

Die Fabrikation der Alkalimetalle wird heute nach Mittheilung von Castner in völlig neuer Weise ausgeführt. Man verkokt eine innige Mischung von Theer mit Eisen und erhält so ein etwa 30 Procent Kohlenstoff enthaltendes Kohleeisen, welches dann im pulverisirten Zustande mit Aetznatron oder Aetzkali in mässig grossen Tiegeln erhitzt wird. Letztere befinden sich in einzelnen Abtheilungen einer gemauerten Destillationskammer, in deren Deckplatte das gemeinschaftliche Ableitungsrohr für die bei etwa 1000° auftretenden Dämpfe des Alkalimetalls sitzt und nach dem Condensationsapparate führt. Dieses Verfahren bietet vor der früheren Darstellungsweise den ausserordentlichen Vortheil, dass eine fortwährende Erneuerung der Berührungspunkte zwischen dem reducirenden Körper, der fein zertheilten und durch ihre Bindung an das specifisch schwere Eisen unten bleibenden Kohle, und dem geschmolzenen Alkali stattfindet und durch das fortwährende Wallen und Fliessen auch eine gleichmässige Wärmevertheilung durch den ganzen Tiegelinhalt gesichert ist. Der continuirliche Betrieb des Ofens wird durch die Einrichtung ermöglicht, dass die Tiegel aus den einzelnen Abtheilungen der Kammer von unten her entfernt und durch neue ersetzt werden können. Durch Zusammenwirken aller dieser Umstände konnte die Ausbeute, welche bei dem alten Verfahren des Glühens von Alkalicarbonat mit Kalk und Kohle etwa 53 Procent betragen hatte, auf 90 Procent der theoretischen gesteigert werden. (*P. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 74.*)

Die Bildung von Natriumbicarbonat bei der fabrikmässigen Herstellung dieses Products wird nach Mondésir bedeutend beschleunigt, wenn man dem dazu verwendeten calcinirten und dann wieder mit 1 Aequivalent Wasser versetzten Natriumcarbonat vor Beginn des Zuleitens von Kohlensäure wenige Procente Natriumbicarbonat beimischt.

Die Richtigkeit dieser Thatsache lässt sich sehr leicht durch den Augenschein beweisen, wenn man einen Kohlensäureentwickler mit zwei Reagir-

cylindern durch Glasröhren in Verbindung bringt in der Weise, dass das Gas zuerst durch eine Waschflasche, dann der Reihe nach durch die beiden Cylinder passiren muss, von denen der erste reines Natriummonocarbonat, der zweite eine Mischung von diesem mit wenigen Procenten Bicarbonat enthält. Wenn man nun bald nach Beginn der Gasentwicklung den Verbindungsgummischlauch zwischen beiden Cylindern zusammengequetscht, so hört jeder weitere Durchgang von Gasblasen durch den Waschapparat auf, dagegen dauert er fort, wenn man die Reihenfolge der Cylinder wechselt und abermals den Schlauch schliesst. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 81.*)

Die Bestimmung der Titansäure wird nach Levy in sehr bequemer und sicherer Weise erreicht, indem man die betreffende Substanz, welche ein Alkali oder die Oxyde von Magnesium, Zink, Aluminium oder Kupfer enthalten kann, mit Kaliumbisulfat schmilzt, die Schmelze, nöthigenfalls unter Ansäuern der Flüssigkeit in Wasser aufnimmt, die Lösung mit Kali oder Ammoniak neutralisirt, 0,5 Procent des Volumens concentrirte Schwefelsäure zusetzt und unter Ersatz des verdampfenden Wassers sechs Stunden lang kocht. Man hat dann nur nöthig, die sich bei dieser Procedur ausscheidende Titansäure zu sammeln und zu wägen. Bei Gegenwart von Ferrisalzen ist übrigens diese Methode nicht anwendbar. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 56.*)

Die Rolle von Mangan und Wolfram im Stahl ist von Osmond genau verfolgt worden. Derselbe fand, dass ein schwacher Mangangehalt des Stahles die beim Abkühlen stattfindende molekulare Veränderung des Eisens verzögert und den Kohlenstoff dabei länger im gelösten Zustande erhält. Die Wirkung des Mangangehaltes bewegt sich also in gleichem Sinne, wie diejenige einer raschen Abkühlung, es ersetzt derselbe daher bis zu einem gewissen Grade die Härtung auf letzterem Wege. Mit steigendem Mangangehalt muss natürlich dieser Effect zunehmen und wenn derselbe 20 Procent überschreitet, so findet überhaupt keine molekulare Aenderung im Stahl während des Abkühlens von dunkler Rothgluth bis zur gewöhnlichen Temperatur mehr statt, der Kohlenstoff ist also auch bei letzterer im gelösten Zustand, das Eisen in der β-Modification vorhanden.

Wolfram wirkt in gleicher Weise wie Mangan, nur noch stärker, doch spielt hier, wie es scheint, die Anfangstemperatur beim Abkühlen eine grosse Rolle.

Gerade umgekehrt verhält sich das Chrom. Ein Gehalt von diesem Metall lässt die molekulare Umlagerung des sich abkühlenden Kohleeisens bei einer über der Norm liegenden Temperatur erfolgen, so dass daher chromhaltige Stahlsorten weniger brüchig, aber auch weniger hart ausfallen, als andere bei gleicher Behandlung. Silicium und Phosphor üben in dieser Beziehung keinen Einfluss aus. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 79.*)

Oleum Hyoscyami war vor Kurzem von Dieterich auf seinen Alkaloïdgehalt untersucht und dabei gefunden worden, dass derselbe nur ein Fünfzehntel des in dem verwendeten Kraute enthaltenen Hyoscyamins beträgt, weshalb auf Grund der Thatsache, dass sich die Alkaloïdsalze weit schwerer in fettem Oele lösen, als die freien Alkaloïde, ein Zusatz von Ammoniak bei der Digestion des Krautes mit dem Weingeist empfohlen und auf diesem Wege allerdings ein gehaltreicheres Präparat erzielt wurde. Nun wird aber von französischer Seite darauf aufmerksam gemacht, dass Labiche und Suin eine verwandte Beobachtung gemacht haben, diejenige nämlich, dass die Alkaloïde nicht in das Oel gelangen, bevor sämmtliche Feuchtigkeit aus der Pflanze durch Erhitzen vertrieben ist. Dabei bleibt es ganz gleichgültig, ob das Bilsenkraut frisch mit dem Oel erhitzt wird, oder ob man das zuvor getrocknete nachher mit Wasser oder verdünntem Weingeist befeuchtet und

mit dem Oel erwärmt. Durch die gemeinsame Einwirkung der Hitze und des Wasserdampfes wird eine kleine Menge des Oeles verseift, wobei das Oleat des Hyoscyamins entsteht, welches sich im Oele auflöst. Gleiches gilt für Belladonnaöl. Hiernach hat wieder einmal die alte Empiria, welche Kraut bis zum Rascheln desselben im Oel auf freiem Feuer erhitzen liess, den Nagel richtiger auf den Kopf getroffen, als die Wissenschaftlichkeit neuerer Pharmakopoën. (*Arch. d. Pharm. 1887, Juillet, p. 291.*)

Zur Untersuchung der Handelsseifen wird folgender Gang empfohlen, welche die Entnahme von nur drei Proben erheischt.

Von der fein geschabten Seife werden 5 g bei 100° getrocknet, der Gewichtsverlust ergiebt den Wassergehalt. Hierauf erschöpft man mit Schwefelkohlenstoff und ersieht aus dem neuen Gewichtsverlust die nicht verseifte Fettmenge. Jetzt wird das ungelöst Gebliebene in 80 ccm Weingeist von 0,825 spec. Gewicht aufgenommen, die Lösung mit Wasser auf 500 ccm gebracht und hiervon zu titrirter Barytnitratlösung bis zum Stehenbleiben des Schüttelschaumes gesetzt. Der Verbrauch zeigt den Gehalt an fetten und Harzsäuren an. Was sich in Weingeist nicht gelöst hatte, wird getrocknet und sein Gewicht als Gehalt der Seife an fremden Stoffen betrachtet. Auslaugen dieser mit heissem Wasser und Wägen des wieder getrockneten Rückstands lehrt die Menge vorhandener löslicher Mineralsalze und unlöslichen Substanzen kennen.

Eine zweite Probe der nicht getrockneten Seife, 10 g betragend, wird zu einer wässerigen Lösung von 100 ccm verwendet. Von dieser werden 20 ccm mit heissem Wasser verdünnt und 10 ccm einer Normalsäure zugesetzt. Nach Entfernung der hierdurch abgeschiedenen Fettsäuren wird der Säureüberschuss mit Alkali titrirt und hieraus das Gesammtalkali der Seife berechnet. Weitere 20 ccm der gleichen Lösung werden mit gekochtem destillirtem Wasser verdünnt, mit einem kleinen Ueberschuss von Baryumnitrat versetzt, die Mischung auf 200 ccm gebracht und in 100 ccm die Alkalinität mit Zehntelnormalsäure bestimmt, wodurch man die vorhanden gewesenen freien Aetzalkalien findet. Sodann mischt man 20 ccm der nämlichen Lösung mit 80 ccm gesättigter Kochsalzlösung. Die hierbei ausgeschiedene Fettseife wird mit Salzwasser gewaschen, gepresst, in warmem Wasser und 40 ccm Alkohol gelöst, die Lösung auf 200 ccm verdünnt und die Fettsäure, wie weiter oben beschrieben, mit titrirter Baryumnitratlösung bestimmt. Die Differenz beider Bestimmungen kommt auf Rechnung des Harzes. Ferner werden 10 ccm der ursprünglichen Seifenlösung heiss mit Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedenen Fett- und Harzsäuren nach dem Erkalten entfernt und im kalten Filtrat durch Kaliumpermanganat das Glycerin bestimmt, wobei man den Ueberschuss des letzteren mit Oxalsäure rücktitrirt und bei der Berechnung von der Thatsache ausgeht, dass 1 g Glycerin hier gleichwerthig ist 9,59 g Oxalsäure.

Endlich werden 5 g der Seife eingeäschert, der Rückstand fein gepulvert und heiss mit einer 10procentigen Lösung von Weinsäure genau neutralisirt, worauf man eine der verbrauchten gleiche Menge Weinsäure als Pulver zusetzt, bis zur Breiconsistenz einengt, mit gesättigter Kaliumbitartratlösung das Natriumbitartrat herauswäscht, das hinterbleibende Kaliumbitartrat warm löst und durch Titration mit Normalkali dann seine Menge und hieraus den Kaligehalt berechnet. (*Journ. de Pharm. d'Anvers, 1887, p. 320.*)

Die Wirkung des Methylals, kekanntlich eines neuen Hypnoticums, ist von Mairet und Combemale bei 36 psychiatrischen Fällen studirt worden. Sie fanden, dass das Mittel bei ganz bestimmten Formen und in ganz bestimmten Stadien psychischer Erkrankungen schlafbringend wirkt, bei anderen regelmässig versagt. Im Uebrigen erkannten sie die Wirkung des Methylals als eine ausschliesslich schlafbringende und bezüglich des Gehirns vorübergehende, denn es folgt kein Depressionsstadium. Nach dem Erwachen ist die psychische Erregung so gross wie zuvor. Weder

die Ernährung, noch eine andere Function erfahren eine Störung, so dass von dieser Seite dem Fortgebrauch des Mittels sich kein Hinderniss in den Weg stellt. Dagegen erfolgt schon nach fünf bis sechs Tagen eine ausgesprochene Angewöhnung an das Mittel, so dass dann einige Tage damit ausgesetzt werden muss, um wieder den alten Effect zu erzielen. Die gewöhnliche Abenddosis beträgt 5 bis 8 g und wird ohne Widerwillen in Form eines Julap genommen. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 72.*) Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Handbuch der praktischen Pharmacie von Professor Beckurts und Dr. Hirsch. Verlag von Enke, Stuttgart 1887.

Von obigem schon zweimal in diesen Blättern erwähnten Werke ist in den letzten Wochen die dritte und die vierte Lieferung erschienen. Beide gehören schon dem Haupttheil, der Besprechung der einzelnen, in alphabetischer Reihenfolge aufgeführten, pharmaceutisch wichtigen Artikel an, während die beiden ersten Lieferungen die Einleitung und den allgemeinen Theil des Werkes umfassten. Deshalb mag es gestattet sein, an der Hand der vorliegenden vierten Lieferung über die Behandlungsweise, welche die einzelnen Abschnitte erfahren, sowie über den Umfang des zur Berücksichtigung gelangten Materiales einige theilweise vergleichende Bemerkungen zu machen.

Jeder der mit fortlaufenden und bis zur „Aqua“ bei 167 angelangten Nummern versehenen Artikel beginnt mit Aufzählung der deutschen, lateinischen und fremdsprachigen Synonyme, woran sich bei den Chemikalien die Angabe der Zusammensetzung unter Benutzung atomistischer und Aequivalentformeln reiht, ohne dass darum im geeigneten Falle die graphische Wiedergabe der modernsten Structurformeln versäumt wäre. Hierauf folgt eingehende Beschreibung von Darstellung nebst Begründung, von Eigenschaften, Prüfung und Aufbewahrungsweise, woran sich dann in vielen Fällen noch jene werthvollen praktischen Winke knüpfen, an denen die Werke von Hirsch so reich sind. Die der botanischen Pharmakognosie angehörenden Artikel sind entsprechend behandelt.

Die weitgehende Rücksichtnahme auf Angaben und Forderungen der verschiedensten Pharmakopöen, welche allenthalben Platz greift, veranlasst direct zu einem Vergleiche zwischen dem vorliegenden Werke und der Universal-Pharmakopöe von Hirsch, von welcher bis jetzt ein Band erschienen ist, denn unwillkürlich drängt sich der Gedanke auf, ob denn wohl dieses Handbuch der praktischen Pharmacie im Stande sein würde, jene im Nothfalle zu ersetzen, falls es zu einer Fortsetzung derselben nicht kommen sollte.

Zur Beantwortung dieser Frage muss zunächst der Umfang der beiden Werke in Betracht gezogen werden. Da zeigt es sich z. B., dass von „Acidum sulfuricum“ bis „Aqua“ die Universalpharmakopöe 70, das vorliegende Handbuch 82 einzelne Artikel aufführt. Nur im letzteren sind innerhalb der bezeichneten Grenzen aufgeführt: Adonidinum, Aether butyricus, Aether hydrochloricus, Aethylidenum chloratum, Aethylideno-Urethanum, Aethylo-Urethanum, Agaricinum, Aldehydum, Aloë liquida, Aloïnum, Aluminium acetico-tartaricum, Aluminium aceticum, Aluminium oleïnicum, Ammonium citricum, Ammonium oxalicum, Ammonium sulfo-ichthyolicum, Ammonium

uricum, Anilinum, Anilinum sulfuricum, Antifebrinum, Antipyrinum, Apiolum. Umgekehrt findet man nur in der Universal-Pharmakopöe: Adeps curatus, Aether crudus, Albumen Ovi, Alumen draconisatum und Alumen kinosatum. Diese Gegenüberstellung wird genügen, um dem Einzelnen zu zeigen, welchem der beiden Werke er für seine Bedürfnisse den Vorzug zu geben hat, sie lehrt aber auch gleichzeitig, dass keines der beiden das andere vollständig zu ersetzen vermag, und wäre schon aus diesem Grunde eine recht baldige Wiederaufnahme der Weiterführung der Universal-Pharmakopöe auch im Interesse der in ihren Erwartungen sonst getäuschten Subscribenten dringend zu wünschen.

Die Gelegenheit ist zu verlockend, um nicht auch den Umfang der gleichfalls im lieferungsweisen Erscheinen begriffenen „Realencyclopädie der Pharmacie" mit in Vergleich zu ziehen und da zeigt sich denn, dass letztere etwa zehnmal so viel einzelne Artikel innerhalb des von Acidum sulfuricum bis Aqua reichenden Alphabetabschnittes aufführt, was bei dem so ganz anders gestalteten Plane dieses Werkes nicht anders zu erwarten stand.

Vor Hager's „Pharmaceutischer Praxis" endlich hat das Handbuch von Beckurts und Hirsch den entschiedenen Vortheil grösserer Neuheit, dessen Bedeutung sich in der oben gegebenen Blumenlese neuer und neuester Mittel deutlich genug ausspricht, wogegen dem Hager'schen Werke die Tausende von Magistralformeln, in denen die einzelnen Stoffe zur Verwendung gelangen, als besondere Eigenthümlichkeit allein angehören.

Das rasche Fortschreiten des vorliegenden Handbuches ist schon deshalb sehr erfreulich, weil es den Beweis liefert, dass die verdriessliche Stockung in dem Erscheinen der Universal-Pharmakopöe nicht durch eine verminderte Schaffenskraft des Mitverfassers des Handbuches, Dr. Hirsch, bedingt ist.

Heidelberg. *Vulpius.*

Jahresbericht über die Fortschritte in der Lehre von den pathogenen Microorganismen, umfassend Bacterien, Pilze und Protozoen, von Dr. med. P. Baumgarten, a. o. Professor an der Universität Königsberg. II. Jahrgang. 1886. Braunschweig, Harald Bruhn. 1887. Pr. 11 Mark.

Vor kaum Jahresfrist erschien der erste Jahrgang, den wir bereits rühmend im August-Heft d. Z. hervorhoben, jetzt liegt der zweite Jahrgang in einem recht stattlichen Bande vor uns, welcher seinen Vorgänger an Seitenzahl um fast das dreifache überragt.

Es ist entschieden eine Folge der allgemeinen Anerkennung gewesen, welche dieser Jahresbericht sofort gefunden hat, dass dem Verfasser von weit und breit die Originalabhandlungen zugestellt wurden. So hat dieser zweite Jahrgang eine seltene Vollständigkeit erreicht und giebt trotz der oft knapp gehaltenen Referate auf ca. 460 Seiten eine Fülle des Wissenswerthen und des Fortschritts auf diesem fruchtbaren Gebiete. Man begreift kaum, wie man sich früher ohne den Jahresbericht hat behelfen können.

Die Eintheilung ist dieselbe geblieben wie die frühere, abgesehen von kleinen Verbesserungen, welche auch von uns bei der Besprechung des ersten Jahrganges als wünschenswerth hingestellt wurden.

Wer die bacteriologischen Arbeiten weniger aufmerksam verfolgt, wird staunen über die Anzahl der hier referirten Arbeiten. Aber die früheren Jahre waren auch nicht arm an derartigen Veröffentlichungen, ja es hat vielleicht Jahrgänge gegeben, welche mehr Erzeugnisse lieferten, als die nächstkommenden bringen werden. Das liegt in der Natur der Sache, da in den ersten Jahren der neuen Wissenschaft eine Anzahl dilettantenartiger Arbeiter anklebte, die nach und nach abgestossen wurden. Daraus folgte, dass man früher von den Mittheilungen und Entdeckungen nur die eine Hälfte glauben konnte, die andere Hälfte noch anzweifeln musste.

Die Zahl der Arbeiter auf unserem Gebiete wird jedenfalls von Jahr zu Jahr grösser, die Zahl der veröffentlichten Arbeiten dagegen wohl von Jahr

zu Jahr im Verhältniss geringer werden. Auch dieses liegt in der Natur der Sache. So sehen wir beispielsweise aus vorliegendem Jahresbericht, dass wiederum viele neue Pilzformen entdeckt, dass sich die Zahl der Pilzkrankheiten vermehrt, dass neue Züchtungsmethoden und Conservirungsmittel für Pilzcolonien aufgefunden, dass endlich die Untersuchungsmittel, Färbungstechnik etc. etc. erweitert wurden.

Eine Aufzählung und Taufe mit lateinischen Namen finden wir in Flügge's „Mikroorganismen", auf welche speciell hingewiesen sein mag, weil eine periodische Zusammenfassung der Systematik recht nothwendig ist.

Wenn man nun den Jahresbericht aus der Hand gelegt und die Arbeiten des letzten Jahres zusammenfassen möchte, findet man, dass es immer einige besondere Arbeiten sind, welche ein allgemeines Tagesinteresse darbieten.

Vor 4 Jahren waren es die Tuberkelbacillen, vor 3 Jahren die Choleraspirillen, daneben die Pasteur'schen Schutzimpfungen, das letzte Jahr bringt eigentliche keine Entdeckungen, welche als Tagesfragen behandelt und bekannt sein könnten.

Auffallend ist es sogar, dass z. B. die Pasteur'sche Hundswuth-Impfung im vorliegenden Bericht ganz todtgeschwiegen ist — trotzdem diese Arbeiten im letzten Jahre in Paris sehr stark und vielseitig betrieben wurden.

Bei der Cholera-Aetiologie stehen sich die beiden Gegner — Localisten — Contagionisten — Pettenkofer's und Koch's Richtung streng und schroff gegenüber, ein Grund für weitgehende Referate auf diesem Gebiete. Es wäre gewiss den meisten Lesern erwünscht gewesen, wenn die Arbeit von Pettenkofer „Zum gegenwärtigen Stand der Cholerafrage" — kurz referirt wäre, wenn sie auch nicht speciell — Seite 308 — von Cholerapilzen handelt. Der Leserkreis des vorliegenden Jahresberichts ist ein vielseitiger und mancher Leser wünscht gewiss mit uns, dass dem Bericht etwas weitere Grenzen gegeben werden möchten.

Man bedauert, in einem Werke, welches so gut bearbeitet ist wie Vorliegendes, nicht alle Fragen beantwortet zu finden. Wir hoffen daher, dass der geehrte Herr Verfasser sich bewegen lässt, in dem nächsten Berichte auch die Gährungspilze zu referiren, zumal eine absolute Trennung des medicinischen und Gährungs-Standpunctes bei z. B. Ptomaïnen etc. nicht durchzuführen ist.

Gross-Neuhausen. *Marpmann.*

Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlich geordnete Mittheilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Literatur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen. 1886. Erstes Halbjahr. Zweite Hälfte. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin 1887. R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung. — Das vorliegende Heft enthält Nahrungs- und Genussmittel, Papier, Photographie, Desinfection und Gesundheitspflege, Seife, Fabrikation von Chemikalien, chemische Analyse, Apparate und in einem Anhange Geheimmittel und Verfälschungen.

G. H.

Untersuchungen über die Darstellung und Eigenschaften des Inosit, sowie dessen Verbreitung im Pflanzenreiche. Inauguraldissertation von Richard Fick. St. Petersburg. Gedruckt bei E. Wienecke. 1887.

Diese recht eingehende Arbeit ist bereits in der Pharm. Zeitschrift für Russland, aus welcher sie jetzt als Sonderabdruck erscheint, publizirt worden. Es möge deshalb hier einfach ihre Herausgabe in Broschürenform angezeigt werden. *C. J.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. **October.**[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 19. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 19.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

C. Bücherschau.

Ausgegeben den 15. October.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaction (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mittheilungen an die Archiv-Verwaltung (Med.-Ass. Pusch in Dessau) einzusenden.

Im Selbstverlage des Vereins. — In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 19. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Bemerkungen über die Verbreitung des Berberins.

Von F. A. Flückiger.

Im Archiv der Pharmacie, Bd. 225, 141—181 hat Ernst Schmidt höchst interessante Mittheilungen über die Berberisalkaloïde niedergelegt und durch C. Schilbach auf Seite 158 und 159 eine Übersicht derjenigen Pflanzen vorgeführt, in welchen Berberin nachgewiesen worden ist. In Betreff dieser Zusammenstellung erlaube ich mir die folgenden Bemerkungen.

Die Rinde, welche sich heute gelegentlich als Cortex Geoffroyae jamaicensis im Handel findet, z. B. bei Thomas Christy & Co. in London (Lime Street 25, E. C.) zu haben ist, enthält durchaus kein Berberin, wie ich mich überzeugt habe. Und doch soll der Entdecker dieses Alkaloïds, Hüttenschmidt, sein „Jamaïcin" aus der genannten Rinde gewonnen haben. Die auffallend blätterig-faserige und schön gelbbraune jamaicanische Wurmrinde alter Sammlungen sieht ganz anders aus als jene heute unter diesem Namen in London vorkommende graue Geoffroya-Rinde; aus der ersteren habe ich Berberinnitrat dargestellt. Entweder stammt also die letztere nicht von Geoffroya (Andira) inermis, oder die von Hüttenschmidt bearbeitete Droge muss einem andern Baume zugeschrieben werden. Der berberinhaltigen Wurmrinde alter Sammlungen sieht nicht unähnlich die „gelbe Sassafrasrinde", Sassafras amarillo, aus Neu-Granada, welche ich vor langen Jahren von Hanbury erhalten habe.

Für Xanthoxylon clava Herculis L. (X. caribaeum Lamarck) werden im Archiv der Pharm. 225, S. 159, die Carolinen als Vaterland genannt, aber dieser stachelige Baum ist keineswegs in der australischen Inselwelt, sondern in Westindien einheimisch, möglicherweise vielleicht auch in Süd-Carolina. Beizufügen wäre, dass

Staples 1829 auch aus Xanthoxylon fraxineum Willdenow Berberin („Xanthoxylin“) dargestellt hat.[1]

Die Fähigkeit des Berberins, sich mit Säuren zu verbinden, ist wohl zuerst von Kemp wahrgenommen worden; er stellte einige der so leicht krystallisirbaren Salze desselben dar.[2] Noch bestimmter ging das Berberin als Alkaloïd 1846 aus den Untersuchungen Fleitmann's hervor.

In das Jahr 1843 gehört die Auffindung des Berberins in dem Lycium durch Solly, welche das Berberin eigentlich in die Reihe der ältesten Arzneistoffe gerückt hat.[3]

Die Calumbapflanze wächst nicht in America und nicht in Sierra Leone.[4]

Die Rinde der Coelocline polycarpa DeC. (jetzt Xylopia Bentham et Hooker) wird nach der grossen Hauptstadt des Negerlandes Yaruba oder Yarriba als Rinde von Abbeokuta bezeichnet. Abbeahkeutah oder Abeokuta,[5] (nicht „Abeveonta“) liegt im Innern des westafrikanischen Küstenlandes, ungefähr 7° nördl. Br. und ungefähr 3° östl. Länge (Greenwich). Xylopia polycarpa wächst übrigens auch in Sierra Leone.

Der hochverdiente englische Pharmacognost Jonathan Pereira[6] hat allerdings im December 1851, wie im Archiv Bd. 225, p. 158 angegeben, dem in Indien als Mischmi-Bitter bekannten Rhizom der asiatischen Coptis Teeta Wallich einen Aufsatz gewidmet, welcher wie alle Arbeiten Pereira's an interessanten Thatsachen reich ist,[7] doch ist es nicht ganz richtig, dem genannten Forscher auch den Nachweis des Berberins in Coptis Teeta zuzuschreiben; dieses ist darin erst 1863 durch Perrins erkannt worden.

Coscinium fenestratum kommt nicht in Canada vor.

---

1) Flückiger, Pharmakognosie 384.

2) Buchner's Repertorium für die Pharm. 73 (1841) 118, ferner Liebig und Kopp, Jahresbericht der Chemie 1847—1848, p. 636.

3) Flückiger und Hanbury, Pharmacographia, London 1879, p. 35. 512.

4) Flückiger, Pharmakognosie 381; auch Ficalho, Plantas uteis de Africa portugueza. Lisboa 1884, p. 86.

5) Klöden, Erdkunde V (1884) p. 737.

6) Flückiger und Tschirch, Grundlagen der Pharmakognosie 1885, p. 4. 34.

7) Pharm. Journal and Transactions XI (1852) 294.

Der „Pachneolobaum" muss Tachuelo heissen, worauf bereits Braun in der Zeitschrift des österreichischen Apotheker-Vereins 1873. 406 aufmerksam gemacht hat. Ausführlicher habe ich in der Pharmaceutischen Zeitung No. 12, vom 13. Februar 1886, S. 102 diesen überall wiederkehrenden Druckfehler bekämpft. Tachuelo heissen in ihrer Heimat mehrere der im nördlichsten Theile Südamericas einheimischen Xanthoxylon-(Zanthoxylum-)Arten, namentlich X. ochroxylum DeC. und X. rigidum Humboldt, Bonpland & Kunth, wie z. B. hervorgeht aus dem „Prodromus Florae Novo-Granadensis" von Triana und Planchon in den Annales des Sciences Naturelles, Botanique, XIV (1872) 314. Der bei Engler in der Flora Brasiliensis, Fascicul. 65 (1874) fol. 158, vorkommende Ausdruck Tachudo, für Xanthoxylon ochroxylon ist wohl auch auf Tachuelo und dieses letztere Wort möglicherweise auf den spanischen Ausdruck Tachuela, kleiner Nagel, zurückzuführen. Diese schön gelbe Rinde wird von dem ausgezeichnet unterrichteten H. A. Schumacher[1] Tachuela genannt.[1]

Als berberinreich müssen ferner angeführt werden die schon von Perrins untersuchte Raiz de São João (St. Johanniswurzel) von Rio Grande (ob aus der ostbrasilianischen Provinz Rio Grande do Norte oder von dem in den Madeirastrom mündenden Rio Grande ist mir nicht bekannt). Nach der mir vorliegenden Probe dieser sehr derb holzigen Wurzel, welche aus der gleichen Quelle stammt, wie die von Perrins verarbeitete Droge, zu schliessen, darf dieselbe auch wohl einem Xanthoxylon zugeschrieben werden.

Endlich finde ich Berberin auch in der sogenannten Gelben Pareira brava aus Guiana, deren Ursprung mir ebenfalls nicht bekannt ist. In französisch Guiana scheint sie wohl den Namen Liane amère zu führen.[2]

Erneuter Untersuchung harrt auch das Holz des mexicanischen Baumes Agrillo, in dessen Spalten Wittstein Berberin als Krystallpulver ausgeschieden vorfand.[3]

Statt Naudina (Archiv der Pharm., l. c., p. 159) ist Nandina zu lesen.

---

1) Südamericanische Studien, Berlin 1884, S. 63.

2) Pharmacographia S. 31.

3) Buchner's Repertorium für die Pharm. 86 (1844) 258.

Die prächtige gelbe Rinde Wong-pa aus China scheint wohl von Loureiro's „Pterocarpus flavus", richtiger Phellodendron amurense[1] Ruprecht, Familie der Rutaceae-Xanthoxyleae, abzustammen.[2] Dass auch die Evodia-Arten in Japan, Brasilien und auf den Fidschi-Inseln Berberin enthalten, ist wohl noch nicht sicher erwiesen, aber kaum zu bezweifeln.

Dass dagegen im Rhizom von Podophyllum peltatum kein Berberin vorkommt, ist längst durch Power[3] gezeigt worden; es hält schwer, dieser Wahrheit zur Anerkennung zu verhelfen, weil das sogenannte Podophyllin gelb aussieht, obwohl seine Farbe keineswegs diejenige des Berberins ist. So enthält auch die gelbe Lopezwurzel, von Toddalia aculeata Persoon, einer indischen Verwandten der Xanthoxylum-Arten, kein Berberin.[4]

Dass letzteres in der Wurzel der nordamericanischen Jeffersonia diphylla Persoon (Podophyllum diphyllum Bartling) vorhanden sei, habe ich für wahrscheinlich gehalten, da der Auszug derselben die hiernach angegebene Klunge'sche Reaction gibt. Neuerdings wird aber von Flexor[5] das Gegentheil behauptet.

Auch in Betreff des Caulophyllum thalictroïdes Michaux (Leontice) müssen noch entscheidende Versuche gewünscht werden. F. F. Meyer in New York hatte in dem Rhizom dieser americanischen Berberidacee kein Berberin, sondern ein ungefärbtes Alkaloïd angegeben.[6] In manchen Schriften wird trotzdem Caulophyllum als berberinhaltig genannt.[7]

Zu beweisen wäre, ob das Macrocarpin der Thalictrum-Arten, welches von Doassan und Mourrut aus Th. macrocarpum dargestellt worden ist,[8] sich in der That vom Berberin unterscheidet. Das Rhizom des indischen Thalictrum foliolosum De C. scheint

---

1) Flückiger, Pharmakognosie 385. — Jagi, Arch. der Pharm. 213 (1878) 337.

2) nicht annirense, wie in meiner Pharmakognosie 385; vgl. auch Arch. der Ph. 214 (1879) 10 und Pharm. Journ. VIII (1878) 1042.

3) Pharmacographia 1879, 38.

4) ebenda 112.

5) Proceedings of the American Pharm. Associat. 1886. 164.

6) American Journ. of Pharmacy XXXV (1863) 99.

7) z. B. in Husemann und Hilger, Pflanzenstoffe 573.

8) Journ. de Pharm. I (1880) 509.

Berberin zu enthalten[1] und deshalb wie das Rhizom der Coptis Teeta gebraucht zu werden. Die unterirdischen Theile des in Baden und im Elsass verbreiteten Thalictrum flavum L. geben einen Auszug, in welchem sich die für Berberin bezeichnende und so höchst empfindliche Reaction hervorrufen lässt, welche wir dem allzu früh verstorbenen Klunge verdanken.[2] Es wäre freilich nochmals zu prüfen, ob sie in der That nur für Berberin unbedingt beweisend ist oder auch dem „Macrocarpin" zukommt. Die von Klunge angegebene recht empfindliche Reaction besteht darin, dass eine berberinhaltige, mit einer reichlichen Menge ($^1/_2$ Volum) concentrirter Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit auf Zusatz von Chlorwasser oder Bromwasser sehr schöne rothe Farbe annimmt.

Aus der lehrreichen Zusammenstellung im Archiv der Pharmacie 225, S. 156 und 158—159 geht hervor, dass Berberin in mehreren Pflanzenfamilien reichlich vorkommt, darunter stehen in erster Linie die Berberidaceen, so wie die Abtheilung Xanthoxyleae in der Familie der Rutaceae im weiteren Sinne, ferner die Ranunculaceae.

Bedenkt man, dass allein das Genus Berberis 100 Arten in der alten und in der neuen Welt zählt, und dass es auch ungefähr 80 Xanthoxylum-Species gibt, so darf wohl die Erwartung ausgesprochen werden, dass sich noch viele andere Pflanzen berberinhaltig erweisen werden. Das fragliche Alkaloïd wird vermuthlich dasjenige sein, welches von der grössten Zahl verschiedener Pflanzen erzeugt wird. Welche Bedeutung mag demselben im Pflanzenleben zukommen?

Beiträge zur Kenntniss des Schwefels.

Von Dr. Oskar Rössler in Heidelberg.

Die Anwendung des Schwefels zum Zerstören von Pilzen, besonders des Traubenpilzes (Erysiphe Tuckeri) veranlasste mich, eine Untersuchung der verschiedenen Schwefelsorten vorzunehmen, da

---

1) Pharmacographia 5. Vergl. auch über Th. foliolosum Lecoyer, Monogr. des Thalictrums. Bull. de la Soc. roy. de Bot. de Belgique XXIV (1885) 190.

2) Flückiger, Pharmakognosie 385.

ich keine genügende Erklärung über die Wirkung des Schwefels in der mir zugänglichen Literatur finden konnte.

Da wie längst bekannt schweflige Säure eine grosse Zerstörungskraft gegen lebende Pflanzenzellen zeigt, so vermuthete ich von Anfang, wie auch schon verschiedentlich angedeutet ist, in ihr die wirkende Kraft des Schwefels.

Infolge dessen erstreckte sich meine Untersuchung hauptsächlich auf die Spuren von Säuren, die dem Schwefel anhängen. Soweit es möglich und wichtig war, suchte ich auch eine quantitative Bestimmung dieser Säurespuren vorzunehmen. Der Untersuchung habe ich Stangenschwefel, Schwefelblumen und Schwefelmilch unterworfen.

I. Stangenschwefel.

Der Stangenschwefel, der seine Form durch Eingiessen des geschmolzenen Schwefels in befeuchtete hölzerne Formen erhält, ist fast durchweg, wie schon längst bekannt, verunreinigt durch Selen und Arsen, die stete Begleiter des vulkanischen Schwefels sind. Je nach der Herkunft kann dieser Schwefel noch andere Stoffe enthalten, von denen ich Erdrückstände und bituminöse Stoffe erwähnen möchte. Dieser Schwefel soll nun nach Dumas, Planche und M. A. Gélis noch Gas absorbirt enthalten.

Dumas sagt in seinem Aufsatz „Sur la densité de la vapeur de quelques corps simples“ vom Jahre 1832 (Ann. Chim. et Phys. 50. 176), dass der Schwefel $^1/_{1000}$ oder $^1/_{2000}$ Wasserstoff enthalte; im geschmolzenen Schwefel soll allerdings keine bemerkenswerthe Menge vorhanden sein. Er hat Wasserstoff nachgewiesen, als er Kupfer mit Schwefel verband und weiss für die Anwesenheit von Wasserstoff im Schwefel keine weitere Erklärung, als die, dass der Wasserstoff von Schwefelwasserstoff herrühren müsse, der sich im festen Schwefel finde.

M. A. Gélis (Comptes rend. 56. 1016), der im Jahre 1863 Untersuchungen des Schwefels vornahm, meinte, dass die „matière étrangère“, die der Schwefel enthalte, Wasserstoffsupersulfür sein könne, ohne dass er jedoch im Stande war, für seine Ansicht irgend welche Beweise beizubringen.

Ist nun, wie Dumas vermuthet, Schwefelwasserstoff im Schwefel vorhanden, so ist anzunehmen, dass es möglich ist, diesen mit alkalischem Wasser auszuziehen. Wasserstoffsupersulfür dagegen,

das sich bekanntlich sehr leicht in Schwefelwasserstoff und Schwefel zersetzt, würde hierbei, besonders da die Flüssigkeit alkalisch ist, zerfallen und sich wenigstens theilweise in dem alkalischen Wasser als Sulfhydrat finden. Die Untersuchung des wässerigen, sowie eines alkoholischen Auszuges des höchst fein gepulverten Schwefels ergab, dass kein Schwefelwasserstoff, also auch kein Wasserstoffsupersulfür vorhanden war. Wohl fanden sich aber Spuren von Salzsäure und Schwefelsäure (wohl durch Oxydation aus schwefliger Säure entstanden).

Höchst verdünnte Jodlösung wurde nicht entfärbt, woraus man auf die Abwesenheit von schwefliger und unterschwefliger Säure schliessen konnte.

Um zu sehen, an welche Basen die Säuren gebunden sind, wurde Schwefel abgebrannt. Es verblieb ein kohliger Rückstand, der aus Kohle und Natron bestand, wie durch nähere Untersuchung nachgewiesen wurde. Eine spektralanalytische Untersuchung ergab ferner, dass ausser Natrium kein Metall vorhanden war, das in der Bunsenflamme am haarfeinen Platindraht ein Spektrum giebt. Schmilzt man nun diesen Schwefel und saugt durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknete Luft darüber, so ergiebt sich eine geringe Schwefelwasserstoffentwicklung, auf welche schon vor langer Zeit (Payen, Journ. Pharm. 8. 371) aufmerksam gemacht wurde. Auf die Erklärung dieser Erscheinung will ich bei der Schwefelmilch zurückkommen.

II. Schwefelblumen.

Um Schwefel in fein zertheiltem Zustand zu erhalten, verdampft man ihn und lässt ihn in grossen Kammern sich condensiren. Da die Luft bei solchen technischen Operationen bekanntlich nicht ganz ausgeschlossen werden kann, so ist es klar, dass etwas Schwefel verbrennt und mit den Schwefeldämpfen als schweflige Säure in die Condensationskammern geht.

Da nun feste Körper mit grosser Oberfläche unter geeigneten Umständen bedeutende Mengen gasförmiger Körper verdichten, oder absorbiren, wie man auch oft sagt, so müssen die auf diese Art dargestellten Schwefelblumen mit schwefliger Säure verunreinigt sein. Bei längerem Aufbewahren wird die schweflige Säure sich oxydiren und wir werden neben ihr noch Schwefelsäure finden müssen. Da der Rohschwefel, welcher zur Darstellung der Schwefelblumen

dient, Wasser und organische Substanzen enthält, wovon die letzteren sich beim Verbrennen in Wasser und Kohlensäure (von Stickstoffverbindungen etc. darf ich wohl absehen) zersetzen, so muss nothwendiger Weise hierbei auch Schwefelwasserstoff entstehen. Den Beweis, dass Schwefel mit Wasserdampf Schwefelwasserstoff liefert, hat zuerst Girard (Comptes rend. 56. 797) erbracht und Myers (Journ. f. prakt. Chemie 108. 23) behauptet, dass man durch Ueberleiten von Wasserdampf über schmelzenden Schwefel ausser Schwefelwasserstoff noch Pentathionsäure erhalte.

Doch, wenn nun, wie es möglich sein wird, sich Schwefelwasserstoff gebildet hat, so muss er sich sofort wieder zersetzen, da durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel Wasser gebildet wird.

$$SO^2 + 2H^2S = 2H^2O + 2S.$$

Pentathionsäure oder etwaige andere Säuren des Schwefels werden entweder zersetzt oder müssen sich später in den Schwefelblumen finden.

Das Ausziehen der Säuren aus den Schwefelblumen bietet einige Schwierigkeiten, da dieselben ausserordentlich fest an den Schwefeltheilchen haften.

Durch Schütteln mit reinem oder mit Kohlensäure imprägnirtem Wasser erhält man nur wenig ausgezogen.

Stärkere Auszüge erhält man mit mit kohlensaurem Ammoniak versetztem Wasser und mit Alkohol. Letztere Lösung ist jedoch wenig geeignet zu Reactionen, da der Alkohol immer etwas Schwefel auflöst. Die meisten Reactionen werden der kleinen Mengen wegen am besten auf ausgesprengten Uhrgläsern vorgenommen und die Reagentien nur mit dem Capillarfaden zugesetzt.

In den durch Ausziehen der Schwefelblumen erhaltenen Flüssigkeiten liessen sich nun Schwefelsäure und schweflige Säure einzig und allein nachweisen.

1) Schwefelsäure. Die Säure wurde durch Chlorbaryum nachgewiesen und war in ziemlicher Menge vorhanden.

2) Schweflige Säure. Diese Säure wurde dadurch erkannt, dass der Niederschlag mit Chlorbaryum sich theilweise in Salpetersäure löste und dass selbst der wässerige Auszug sehr verdünnte Jodlösung deutlich entfärbte.

Die Abwesenheit von Schwefelwasserstoff wurde nachgewiesen durch den negativen Ausfall der Reactionen mit essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber.

Unterschweflige Säure und Pentathionsäure konnten ebenfalls nicht vorhanden sein, da die reine wässerige Lösung keine Reaction mit Silber gab.

Eine quantitative Bestimmung der schwefligen Säure versuchte ich auf verschiedenen Wegen, konnte aber, wie vorauszusehen, zu keinen genauen Resultaten gelangen. Da es mir jedoch wichtig schien, wenigstens eine ungefähre Bestimmung der schwefligen Säure aus später zu erörternden Gründen vorzunehmen, so wandte ich hierzu die schärfste aller bekannten Methoden, nämlich die jodometrische Methode von Bunsen an. Die Jodlösung enthielt in einem Cubikcentimeter nur 0,00004501 g Jod. Bezeichnen wir diese Jodmenge mit a und die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung mit t, so erhalten wir die vorhandene schweflige Säure nach folgender Formel:

$$x = \frac{\mathrm{SO}^2}{\mathrm{J}} \cdot at.$$

Die Auszüge der Schwefelblumen wurden nun unter Anwendung verschiedener Vorsichtsmaassregeln mit der Jodlösung titrirt. Auch Auszüge, deren Wasser vorher (nach F. Mohr) mit einigen Tropfen kohlensaurem Ammoniak versetzt waren, wurden titrirt und ergaben stets grössere Mengen schwefliger Säure wie die nicht damit versetzten Auszüge. Doch zeigte ein Controlversuch, dass kohlensaures Ammoniak auch im Stande ist kleine Mengen Jod zu entfärben, so dass man auf diese Weise einen kleinen Fehler begeht.[1]

Sehr gute Resultate erhielt ich auch mit Wasser, das mit Kohlensäure imprägnirt war und womit in einem mit Kohlensäure gefüllten Gefäss der Schwefel ausgeschüttelt wurde.

Auch zeigte sich, dass das Resultat der Titration wesentlich von der Länge der Extraction abhing.

Wie ich schon angedeutet habe, liess das Resultat der quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure sehr zu wünschen übrig.

---

1) Topf, Zeitschr. f. Analyt. Chemie 1887. S. 163 hat diesen Fehler genau bestimmt. Der vorliegende Theil der Arbeit war schon vor der Veröffentlichung der Arbeit Topf's beendet.

Man muss eben hierbei bedenken, dass man es mit einem gewöhnlichen Handelsproduct zu thun hat, von dem man aus naheliegenden Gründen nie ein gleichmässiges Resultat erwarten kann. Ich möchte hier nur daran erinnern, von welchem Einfluss die Art und Weise der Aufbewahrung auf den Gehalt an schwefliger Säure sein kann.

Als Mittel von zahlreichen Untersuchungen ergab sich, dass 100 g der von mir untersuchten Schwefelblumen 0,0090 g schweflige Säure enthielten, was 3,142 ccm gasförmiger schwefliger Säure entspricht. Diese dem Schwefel anhängende Säure ist nun, wie bekannt, ausserordentlich schwer auszuwaschen, trotz der grossen Löslichkeit derselben in Wasser.

So lässt sich mit der verdünnten Jodlösung, mit der ich gearbeitet habe, leicht im Sulfur depuratum noch schweflige Säure nachweisen.

Diese Thatsache, ebenso die verhältnissmässig lange Widerstandskraft dieser schwefligen Säure gegen weitere Oxydation, dürfte auf Capillarattraction zurückzuführen sein.

Da wir in neuester Zeit durch die Arbeiten Bunsen's über capillare Kräfte etwas Näheres erfahren haben, so will ich deren Resultate kurz erwähnen, da wir es hier wohl mit gleichen Kräften zu thun haben. Bunsen (Wiedemann's Annal. N. F. **20.** 545; **22.** 145; **24.** 321) hat gezeigt, dass jeder feste Körper eine Capillarattraction ausübt, die ausserordentlich gross ist, sich aber nur auf minimale Entfernungen (ca. $^1/_{10\,000\,000}$ mm) erstreckt.

Hierbei kann eine Wasserschicht mitwirken, die die Theilchen umgiebt.

Die Kräfte, die hier wirken, sind so gross, dass selbst Kohlensäure als flüssig angenommen werden darf. Die Schicht flüssiger Gase, die die Theilchen umgiebt, ist aber ausserordentlich dünn, da die Capillarkraft mit der Entfernung schneller abnimmt als ungefähr in der 30. oder 40. Potenz.

Bunsen hat diese Versuche mit Glasfäden und Kohlensäure vorgenommen.

Schwefelblumen bieten ebenso wie Glasfäden eine grosse Oberfläche zur Verdichtung von Gasen dar. Und was für Kohlensäure gilt, dürfte auch für schweflige Säure gelten, und die Annahme, dass wir es mit flüssiger schwefliger Säure zu thun haben, die die Schwefeltheilchen umgiebt, ist um so mehr berechtigt, da deren

Kochpunkt bekanntlich nur bei —10° liegt, während Kohlensäure bei —78,18° C. siedet.

III. Schwefelmilch.

Das dritte Handelsproduct des Schwefels, die Schwefelmilch, habe ich ebenfalls einer Untersuchung auf die ihr anhängenden Säuren unterworfen. Die Auszüge wurden, wie bei den Schwefelblumen, auf verschiedene Weise bewerkstelligt. Das Resultat der qualitativen Analyse verschiedener Proben ergab nur die Anwesenheit von unterschwefliger Säure, die ich durch nachfolgende Reactionen bestimmt habe.

1) Durch die Silberreaction, wie Flückiger sie schon nachgewiesen hat (Pharm. Vierteljahrsschr. **12.** 322 resp. Jahres-Ber. 1863. S. 149).

2) Durch die Entfärbung von Jod, das bekanntlich die unterschweflige Säure in Tetrathionsäure überführt.

3) Durch die Quecksilberchloridreaction (nach Rose).

Man giebt in einem Uhrgläschen zu einem Ueberschuss von Quecksilberchloridlösung mittelst eines Capillarfadens einige Tropfen der Lösung, die unterschweflige Säure enthält: es entsteht ein weisser Niederschlag, der selbst durch Kochen seine Farbe nicht verändert.

4) Auch verhält sich der Niederschlag, den man mit Chlorbaryum erhält, vollständig wie unterschwefligsaurer Baryt: er löst sich in einem Ueberschuss von Wasser langsam (hierbei bleiben kaum sichtbare Spuren von schwefelsaurem Baryt ungelöst zurück).

Versuche, die unterschweflige Säure durch Jod zu titriren, führte ich auch aus, konnte aber noch weniger wie bei den Schwefelblumen zu günstigen Resultaten gelangen.

Einige Bestimmungen ergaben, dass 100 g Schwefelmilch ca. 0,15 g nnterschweflige Säure enthielten; andere Versuche ergaben noch grössere Mengen.

Wasserstoffsupersulfür und Schwefelwasserstoff konnte ich nicht nachweisen.

H. Rose (Poggend. **47.** S. 166. (1839)) nimmt an, dass die Schwefelmilch geringe Mengen von Schwefelwasserstoff, wohl als Wasserstoffsupersulfür, enthält und giebt an, dass dieser durch Wasser nicht fortgenommen werden könne. Er begründet die Annahme

der Anwesenheit von Schwefelwasserstoff mit der ziemlich bedeutenden Entwicklung von Schwefelwasserstoff, die statthat, wenn man Schwefelmilch schmilzt. Leitet man einen Luftstrom über den schmelzenden Schwefel und saugt diesen dann durch eine Lösung von essigsaurem Blei, so entsteht in dieser ein Niederschlag von Schwefelblei.

Ich habe die Versuche von Rose wiederholt und kann seine Resultate nur bestätigen. Ich fand, dass die erste Entwicklung von Schwefelwasserstoff dann stattfindet, wenn der Schwefel noch nicht ganz geschmolzen ist; mit dem weiteren Erhitzen nimmt die Gasentwicklung zu und erreicht ihren Höhepunkt, wenn der Schwefel vom dickflüssigen Zustande in den dünnflüssigen übergeht (ca. 360° C.).

Den gleichen Versuch wiederholte ich mit Schwefelmilch, die ich 4 Tage lang bei 105° in einem Kochsalzthermostaten getrocknet hatte und sog über den schmelzenden Schwefel einen Luftstrom, der durch Schwefelsäure und durch ein ein Meter langes Chlorcalciumrohr getrocknet war.

Ich fand, dass die Schwefelwasserstoffentwicklung hierbei bedeutend geringer war, als bei dem ersten Versuche. — Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff beim Schmelzen von Schwefel möchte ich darauf zurückführen, dass

1) geschmolzener Schwefel durch Ueberleiten von Wasserdämpfen Schwefelwasserstoff (neben Pentathionsäure) bildet. (Myers, Journ. f. prakt. Chem. **108.** 23) und

2) dass unterschwefligsaure Salze resp. unterschweflige Säure durch Kochen mit Schwefel und Wasser das Wasser unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzen (Pelouze, Ann. Chim. et Phys. **79.** 86).

Ausserdem werden organische Substanzen, die in dem Handelsproduct vorkommen, auch bei ihrer Zersetzung zur Schwefelwasserstoffbildung beitragen.

Gélis (Compt. rend. **56.** 104) hat, nachdem Girard (Compt. rend. **56.** 797) behauptet, dass beim Kochen von Schwefel mit Wasser sich Schwefelwasserstoff entwickle, die Behauptung aufgestellt, dass reines Wasser durch reinen Schwefel nicht zersetzt würde. Wohl soll aber die Gegenwart fremder Körper, wie Asche, Kalk, Alkali aus dem Glas die Schwefelwasserstoffentwicklung be-

dingen. Unbeschadet der Gélis'schen Behauptung kann ich meine Ansicht über die Ursache der Schwefelwasserstoffentwicklung aufrecht erhalten, da sich in den von mir untersuchten Proben Schwefelmilch (zwei verschiedenen Apotheken entnommen) Natrium in sehr geringer Menge und Kohle (vielleicht auch Kieselsäure) nachweisen liess.

Was andere Säuren anbelangt, so konnte ich keine weitere (abgesehen von minimalen Mengen Schwefelsäure) nachweisen. Es ist nicht unmöglich, dass Polythionsäuren vorhanden sind, doch da wir über diese selbst nicht ganz im Klaren sind, so wäre es ein gewagtes Unternehmen, sie beim Schwefel, wo sie nur in ausserordentlich kleinen Mengen vorhanden sein können, zu suchen. Denn schon Gélis sagt in seiner Arbeit: Toutefois il ne faut pas oublier qu'il ne s'agit içi que de traces de matière, et que dans ce cas il est toujours très difficile de se prononcer.

IV. Unterschweflige Säure.

In Betreff der unterschwefligen Säure möchte ich bemerken, vorausgesetzt, dass es möglich ist, unterschwefligsaures Salz durch Salzsäure vollständig zu zersetzen, dass mir ihre Löslichkeit in Alkohol viel grösser zu sein scheint als in Wasser.

Was die Beständigkeit der unterschwefligen Säure in verdünnten Lösungen anbelangt, so kann ich hier nur die Angabe Rose's und Flückiger's bestätigen. Ferner war es mir möglich nachzuweisen, dass durch Einwirkung von Anziehungskräften die Widerstandsfähigkeit der unterschwefligen Säure vergrössert wird. Dieser Nachweis wurde folgendermaassen geführt:

Man zersetzt eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron, in der man Schwefelblumen suspendirt hat, mit Salzsäure, filtrirt nach einiger Zeit die Hälfte ab und bewahrt beide Theile, die neben schwefliger Säure noch die unterschweflige Säure enthalten, in verschlossenen Gefässen unter genau denselben Bedingungen auf. Unterwirft man die Flüssigkeiten der Titration, so findet man, dass in der Flüssigkeit, die mit dem Schwefel in Berührung war, weit langsamer Zersetzung stattfindet, als in der andern, welche schon nach einiger Zeit einen feinen weissen Absatz von Schwefel zeigt, der wohl von der Zersetzung der unterschwefligen Säure herrührt.

Beleganalysen:

Datum	5 ccm der Lösung, die nicht mit dem Schwefel in Berührung ist, brauchen:	5 ccm der Lösung, die frisch vom Schwefel abfiltrirt sind, brauchen:
20. Juni	16 ccm Jodlösung	21 ccm Jodlösung
22. -	11,5 - -	20,5 - -
24. -	9,0 - -	20,3 - -
28. -	4,5 - -	16,5 - -
	(Die Silberreaction zeigt wenig unterschweflige Säure an.)	(Die Silberreaction zeigt viel unterschweflige Säure an.)

Es ergiebt sich hieraus, dass die unterschweflige Säure unter dem Capillardruck des suspendirten Schwefels der Zersetzung stark widersteht; der gleichen Kraft werden wir es auch zuzuschreiben haben, dass die Säure, die der Schwefelmilch anhaftet, fast unverändert sich lange Zeit hält.

Stellt man sich eine Lösung von unterschwefliger Säure dar, indem man unterschwefligsaures Natron mit einem grossen Ueberschuss von Salzäure versetzt und in einem verschlossenen Gefäss etwa einen Tag von dem ausgeschiedenen Schwefel absetzen lässt, so erhält man nach dem Filtriren eine klare Lösung, die die Säure enthält. Erhitzt man diese Lösung auf 55—60°, so trübt sie sich unter Abscheidung von Schwefel; die unterschweflige Säure hat sich zersetzt in schweflige Säure und Schwefel. Hat also beim Versetzen des unterschwefligsauren Salzes mit Salzsäure wirklich eine Umsetzung stattgefunden, so kann die vorhandene unterschweflige Säure bis auf 55° erhitzt werden, ohne dass sie zerfällt.

Es wäre also möglich, die unterschweflige Säure bei der Darstellung der Schwefelmilch durch Erwärmen zu zerstören; doch wahrscheinlich würde man damit die Wirkung der Schwefelmilch verändern, da sich aus der unterschwefligen Säure schweflige Säure bilden muss, die medicinisch eine viel stärkere Wirkung hat als erstere.

V. Verwendung des Schwefels zum Zerstören des Traubenpilzes.

Ausser zu medicinischen Zwecken findet der Schwefel noch eine grosse Anwendung zum Vertilgen des Traubenpilzes (Erysiphe Tuckeri), der seit Mitte dieses Jahrhunderts dem Weinbau in allen Ländern Europas grossen Schaden thut.

Ich war bestrebt zu erfahren, wie die Weinbauer und Botaniker die Wirkungen des Schwefels, der in Tirol zuerst mit gutem Erfolg angewendet worden sein soll, erklären.

Da mir leider die hierauf bezügliche Literatur nicht zu Gebote steht, so war ich hauptsächlich auf das Werk A. v. Babo's, Handbuch des Weinbau's und der Kellerwirthschaft, Berlin 1881, angewiesen. Babo zieht allen Mitteln, die zum Vertilgen des Traubenpilzes angegeben worden, den Schwefel vor.

Er empfiehlt das Schwefeln an windstillen, warmen, sonnigen Tagen, nach Abtrocknen des Thau's vorzunehmen. Man soll nach dem Schwefeln einen deutlichen Schwefelgeruch wahrnehmen, der am meisten dem Geruche ähnelt, den der auf 40—50° C. erwärmte Schwefel hat, oder der beim Reiben von Schwefel mit einem warmen Glasstabe entsteht.

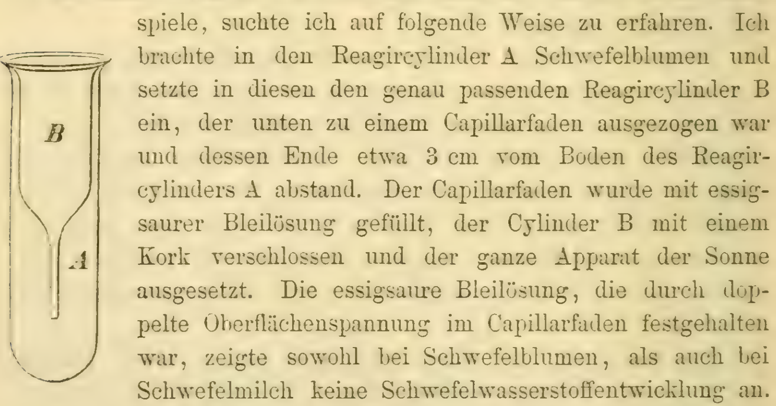
Er giebt zu, dass die Wirkung des Schwefels eine chemische sein müsse und sagt, dass die Mycelfäden des Pilzes durch die feinen Schwefeltheilchen bei der hohen Temperatur, welche die directen, auf Blätter und Beeren fallenden Sonnenstrahlen hervorbringen, geradezu zerstört werden. Traubenbeeren, die stark mit Schwefel bedeckt waren, sollen nach längerer Einwirkung ganz geschwärzt, wie verbrannt erscheinen. Einige wollten diese Wirkung des Schwefels der Bildung von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff zuschreiben.

Der Schwefel, der hierzu verwendet werde, müsse möglichst rein und auf's Feinste gepulvert sein; je feiner der Schwefel sei, desto wirksamer sei er.

Da, wie ich oben nachgewiesen habe, der Stangenschwefel keine wirksamen chemischen Verbindungen enthält, so dürfte von dem noch so fein gepulverten Stangenschwefel nur eine mechanische Wirkung zu erwarten sein, da eine Oxydation oder sonstige Zersetzung des Schwefels an der Luft nicht nachgewiesen ist. Da wohl meistens Schwefelblumen zum Schwefeln benutzt werden, so ist die Wirkung dieser wohl auf die verhältnissmässig grosse Menge schwefliger Säure, die diesen anhängt, zurückzuführen. Die ausserordentliche Zerstörungskraft der schwefligen Säure auf zarte Pflanzenzellen ist hinlänglich bekannt. Hefepilze und andere Mikroorganismen, die sich in den Fässern finden, werden ja seit langer Zeit durch Ausschwefeln zerstört und unter den Desinfectionsmitteln hat die schweflige Säure stets einen hervorragenden Rang eingenommen.

Ich glaube, dass, so lange keine mechanische Wirkung des Schwefels nachgewiesen ist, hier einzig und allein die schweflige Säure wirkt, die von den Schwefelpartikelchen durch die Feuchtigkeit losgelöst wird; diese Säure wirkt zerstörend auf das feine Pilzgewebe ein, wobei sie sich zu Schwefelsäure oxydirt, die ihrerseits wieder, allerdings weniger kräftig, weiter wirkt.

Die Blätter und Beeren des Weinstocks sind nicht besonders gefährdet durch die schweflige Säure, da die Blätter durch Haare und Cuticula, die Beeren durch Wachsaussonderungen und eine $^{3}/_{1000}$ — $^{6}/_{1000}$ mm dicke Cuticula geschützt sind. Nur wenn Traubenbeeren längere Zeit mit viel Schwefel bedeckt waren, zeigen sie Spuren der Einwirkung des Schwefels.



Ob auch wirklich der Schwefelwasserstoff hierbei keine Rolle spiele, suchte ich auf folgende Weise zu erfahren. Ich brachte in den Reagircylinder A Schwefelblumen und setzte in diesen den genau passenden Reagircylinder B ein, der unten zu einem Capillarfaden ausgezogen war und dessen Ende etwa 3 cm vom Boden des Reagircylinders A abstand. Der Capillarfaden wurde mit essigsaurer Bleilösung gefüllt, der Cylinder B mit einem Kork verschlossen und der ganze Apparat der Sonne ausgesetzt. Die essigsaure Bleilösung, die durch doppelte Oberflächenspannung im Capillarfaden festgehalten war, zeigte sowohl bei Schwefelblumen, als auch bei Schwefelmilch keine Schwefelwasserstoffentwicklung an. Den gleichen Versuch wiederholte ich, nachdem ich mit Schwefelblumen bestäubte Weinblätter in den Reagircylinder A gegeben hatte. Nach 24 Stunden war noch nicht die geringste Schwefelwasserstoffentwicklung bemerkbar geworden. Da das Auftreten von Schwefelwasserstoff nicht nachgewiesen ist, so bleibt die schweflige Säure einzig und allein als die zerstörend wirkende chemische Verbindung übrig.

Viele Versuche, die ich mit höchst verdünnten Lösungen von schwefliger Säure an Pflanzen anstellte, die von Parasiten befallen waren, zeigten die hohe Zerstörungskraft derselben gegen die einfach organisirten niedern Pflanzen. Gesunde Theile der höheren Pflanzen scheinen wenig oder gar nicht von der sehr verdünnten schwefligen Säure angegriffen zu werden, während kranke Theile, an denen sich Pilze angesiedelt haben, durch das Behandeln mit

der Säure von diesen befreit werden und sich dann später weniger zum Nährboden für Schmarotzer zu eignen scheinen.

Ich glaube, dass Versuche, die in dieser Richtung hin gemacht werden sollten, schöne und für den Obstbau wichtige Ergebnisse liefern dürften.

VI. Resultat.

1) Stangenschwefel.

Stangenschwefel ist fast frei von Säuren. Die sehr kleinen Mengen von Salzsäure und Schwefelsäure, die er enthält, dürfte ihn kaum geeignet machen zur Verwendung als Mittel gegen den Traubenpilz (Erysiphe Tuckeri), vorausgesetzt, dass Schwefel nicht auch mechanisch auf zarte Pilzgebilde wirkt.

Schwefelwasserstoff und Wasserstoffsupersulfür waren nicht nachzuweisen, ebensowenig schweflige Säure und unterschweflige Säure.

2) Schwefelblumen.

Sie enthalten schweflige Säure in ziemlicher Menge (100 g ca. 3,142 ccm), die theilweise schon zu Schwefelsäure oxydirt sein kann. Die schweflige Säure ist auf den einzelnen Partikelchen durch Capillarkräfte verdichtet, weshalb sie auch ausserordentlich dem Auswaschen widersteht.

Zur Zerstörung von Pilzen auf Pflanzen dürften sie am besten von allen Schwefelsorten geeignet sein, da sie allein schweflige Säure enthalten, die bekanntlich sehr zerstörend auf lebende Pflanzenzellen wirkt. Die Wirkung der schwefligen Säure dauert lange an, da nur allmählich durch den Regen und Thau die schweflige Säure losgelöst werden kann; in Folge dessen ist auch eine gründliche Zerstörung des Pilzes möglich.

In medicinischer Beziehung müssen auch, wie schon lange praktisch festgestellt ist, Schwefelblumen die wirksamste Form des Schwefels sein, da sie allein die selbst in kleinen Mengen kräftig wirkende schweflige Säure enthalten.

3) Schwefelmilch.

Sie enthält verhältnissmässig viel unterschweflige Säure (100 g ca. 0,15 g unterschweflige Säure). Ihre Darstellung geschieht aus Schwefelmetallen, die stets unterschwefligsaures Salz enthalten, woher auch die unterschweflige Säure stammt. Diese hält sich in der

Schwefelmilch, wohl in Folge des Capillardruckes, unter dem sie steht, sehr lange.

Die Wirkung der Schwefelmilch muss in Folge dessen eine ganz andere, viel schwächere sein, als die der Schwefelblumen.

Zur Zerstörung von Pilzen kann sie überhaupt wegen ihres höheren Handelspreises nicht in Betracht kommen. Schwefelwasserstoff und Wasserstoffsupersulfür konnte ich nicht nachweisen.

4) Unterschweflige Säure.

Unterschweflige Säure scheint in Alkohol besser löslich zu sein, wie in Wasser. Die verdünnte Säurelösung, aus unterschwefligsaurem Salz dargestellt, zersetzt sich erst bei 55 — 60° C. Die mit Schwefelblumen versetzte Lösung hält sich länger als die rein wässerige.

Indem ich diese Arbeit der Oeffentlichkeit übergebe, bin ich mir wohl bewusst, dass man durch ähnliche Untersuchungen bei andern Schwefelsorten zu etwas anderen Resultaten gelangen kann, da die Beschaffenheit der Schwefelsorten von der Art des Ausgangsmaterials und von der Art der Darstellung abhängen.

So hat Flückiger im Jahre 1863 (Jahresberichte 1863, S. 149) angegeben, dass Schwefelblumen (sowohl das Handelsproduct, als auch solche, die solange ausgewaschen waren, dass keine sauere Reaction mehr zu erkennen war), gefällter Schwefel, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirter Schwefel, ja selbst Stangenschwefel unterschweflige Säure enthalte.

Meine Untersuchungen können unterschweflige Säure nur für Schwefelmilch bestätigen.

Lösung des Bleis in den Röhren der Wasserleitungen.

Von E. Reichardt in Jena.

Die Frage ist wiederholt besprochen und beurtheilt worden, ohne den nothwendigen klaren Einblick zu gewähren und die Ursachen des Einflusses von Wasser auf Bleiröhren festzustellen.

In der bei weitem grössten Zahl von Wasserleitungen, welche Bleiröhren und namentlich zu den Hausleitungen benutzen, ist selbst bei langanhaltendem Gebrauch kein gesundheitlicher Nachtheil beobachtet worden, so dass ein Einspruch gegen die Verwendung unbe-

rechtigt sein würde. Dagegen sind auch einige höchst gefährliche Bleivergiftungen beobachtet worden. In frühern Abhandlungen (vergl. Bd. **215.** S. 54, **224.** 808 und Vierteljahrsschrift für öffentliche Gesundheitspflege 1886) versuchte ich deshalb wiederholt, diese lösende Wirkung zu erklären, konnte aber um so weniger Deutung der Lage erhalten, als bei dem Quellwasser der hiesigen kalkreichen Gegend ein derartiger bedenklicher Angriff der Bleiröhren niemals beobachtet wurde. Meine ersten Versuche betrafen destillirtes Wasser, welches alsbald Blei angriff und erheblich löste, und das kalkreiche Quellwasser der hiesigen Leitung. Die zweite Reihe der Versuche wurde namentlich durch eine französische Arbeit von Hamon veranlasst, welcher zur Verurtheilung der Bleiröhren gelangt und die bedenkliche Wirkung des Wassers auf Bleiröhren in verschiedenen Fällen nachzuweisen versucht.

Die erste und jedenfalls völlig richtige Erklärung wird in dem Zutritt von Sauerstoff gesucht, welcher das Blei leicht oxydirt und so zur Lösung vorbereitet, deshalb ist es fraglos zu verbieten, Wasser in Bleigefässen aufzubewahren, welche innen zum Theil der Einwirkung von Luft ausgesetzt sind, da wo das Wasser dann in Berührung gelangt; also sind zu verbieten, grössere Sammelgefässe für Wasser aus Blei zu fertigen, ferner Bleiröhren zu Pumpbrunnen zu verwenden, bei denen nur ein Theil der Röhre mit Wasser erfüllt bleibt u. s. w. Dagegen ergaben die Untersuchungen über mit Wasser gefüllte Bleiröhren, mit oder ohne Druck, in den bei weitem meisten Fällen die Unschädlichkeit derselben, der höhere Druck bei Leitungen bietet nur eine grössere Sicherheit für die völlige Füllung der Röhre. Zu noch grösserer Vorsicht wurde hervorgehoben und vielfach angeordnet, die ersten Liter Wasser nicht als Genusswasser zu verwenden.

Hamon führt in der betreffenden Arbeit Beobachtungen der verschiedensten Art an, sowohl gewöhnliche Leitungen, wie Leitungen mit Druck, wie Wasser in grössern Bleigefässen aufbewahrt, sogar auch Wasser von Bleidächern gesammelt. Dass diese Wasserproben aus unvollständig gefüllten Gefässen oder Röhren leicht Blei selbst in grösseren Mengen aufnehmen können, ist erklärlich und bekannt.

Die Versuche und Zusammenstellung derselben von Hamon ergeben jedoch in einer Weise eine sehr erwünschte Bestätigung der auch von mir erhaltenen. Um nämlich die Arbeit von Hamon

genau beurtheilen zu können, was bei der Wichtigkeit der Sache wohl nothwendig war, nahm ich die früher von mir schon ausgeführten Versuche wieder auf, namentlich mit dem mir zu Gebote stehenden Wasser der Jenaer Leitung, welches 14—16 deutsche Härtegrade besitzt, demnach zu den harten Quellwässern zählt, sonst aber verhältnissmässig rein ist an Chloriden, organischer Substanz und Nitraten, jedoch, wiederum dem Kalkgebirge entsprechend, etwas Gyps führt (1—4 Th. Schwefelsäure). Die ersten Versuche mit 1—2 Liter Wasser ergaben stets Abwesenheit von Blei bei der Entnahme aus den Röhren der Hausleitung, selbst nach längerem Verweilen in denselben, während destillirtes Wasser in kurzer Zeit Blei von denselben Röhren löste. Hamon nahm jedoch 10—20 l Wasser und fand dann stets Blei in den zuerst entnommenen Proben. Derartige Mengen ergaben mir bei dem Wasser der Jenaer Leitung, dass 1 mg Blei in 24,4 l Wasser enthalten war, aber nur bei den zuerst entnommenen 10 l Wasser, das später auslaufende, nur augenblicklich durch die Bleiröhren gelaufene enthielt keine Spur Blei.

Bleiröhren blieben 14 Tage lang lufterfüllt, dann wurden sie mit Leitungswasser gefüllt und nach längerem Verweilen der Bleigehalt bestimmt; hier fand sich 1 mg Blei in $7\frac{1}{3}$ l Wasser. Untersuchungen von Wasserproben von Altenburg, eines sehr salzreichen Pumpbrunnens aus Leipzig ergaben, frisch den Bleiröhren der Leitung entnommen, 1 mg Blei in 16,2 und 6,9 l Wasser.

Bei den von Hamon vorgeführten Untersuchungen von Leitungswasser der Seine, Vanne u. s. w. fanden sich 1 mg Blei in etwa 10 l Wasser, demnach recht gut den obigen Bestimmungen entsprechend.

Diese gewiss höchst geringe Menge Blei in den zuerst entnommenen Wasserproben aus Leitungen erhielt noch weitere Bestätigung durch Untersuchung eines Topfsteines, wie er sich in den Töpfen ablagert, welche zur Bereitung heissen Wassers benutzt werden. Das gekochte Wasser enthielt keine Spur Blei, der Topfstein ergab gleich geringe Mengen, sobald man annähernd berechnete, wie grosse Wassermassen zur Ablagerung desselben nöthig gewesen waren.

Ueberträgt man diese Ergebnisse auf den Genuss derartigen Wassers zum Trinken, so könnte wohl in keiner Beziehung ein Bedenken in gesundheitlicher Beziehung ausgesprochen werden, noch dazu, da selbst diese Spuren von Blei alsbald zu vermeiden sind,

wenn man zuerst etwas Wasser ablaufen lässt, ehe man dasselbe zum Trunke wählt.

Um so grössere Bedeutung erhält diesen Ergebnissen gegenüber die beobachtete schädliche Wirkung von Trinkwasser durch Aufnahme von Blei aus den Leitungsröhren von Hauseinrichtungen. Mit Genauigkeit derartige Vorkommnisse zu beobachten, war mir erst im vergangenen und dem laufenden Jahre möglich, wo dieser Angriff auf Blei gleichzeitig in D. und W. eintrat und sehr bald zu zahlreichen Bleierkrankungen führte.

Von beiden Fällen wurden mir sowohl grössere Wassermassen zur Verfügung gestellt, wie auch vollständig erfüllte Weinflaschen, am Orte der Wasseraufnahme rasch gefüllt und sehr gut verschlossen, um zu Gasuntersuchungen zu dienen.

Die Untersuchung der Wasserproben auf die gewöhnlich zu bestimmenden Bestandtheile ergab in 100000 Th.:

Abdampfrückstand	Organ. Substanz	Salpetersäure	Chlor	Schwefelsäure	Kalk	Talkerde
			Wasser aus W., Hauptleitung.			
9,0	0,6	—	1,7	0,69	0,56	0,18
			Desgl. aus einer Hausleitung.			
6,5	0,5	—	1,7	0,69	0,28	0,18
			Wasser aus D., Hauptleitung.			
10,4	1,0	—	1,4	2,0	2,45	0,35
			Wasserleitung in Gotha (Granit).			
2,46	—	—	0,15	0,22	0,27	0,10
			Wasserleitung in Jena (Kalk).			
35,0	1,0	0,08	1,15	1,03	14,75	1,96.

Das Wasser der Leitungen von Gotha und Jena betrifft Quellwasser aus den angegebenen Gebirgsarten und zeigt den sehr wesentlichen Unterschied der Mischung. In beiden Orten sind, so weit mir bekannt, keine Bleierkrankungen in Folge der Benutzung von Bleiröhren zu Hausleitungen vorgekommen.

Das Wasser der Leitungen von D. und W. ist in beiden Fällen Grundwasser, welches gehoben und so in die Orte geleitet wird. Bei Grundwasser ist hervorzuheben, dass dasselbe häufig in der Mischung wechselt, so zeigte bei verschiedenen Prüfungen und in verschiedener Jahreszeit dasselbe Wasser in D. 4 und mehr Theile organische Substanz. Beide Wässer von D. und W. zählen zu den

weichen und sind verhältnissmässig sehr rein. Die Ansicht, dass weiche Wasser Bleiröhren angriffen, trifft bei den Wasser von Gotha nicht zu und sind mir noch eine grössere Zahl ähnlicher Fälle bekannt, wo selbst bei sehr weichem Quellwasser keinerlei Einwirkung auf Bleiröhren beobachtet wurde.

Das Wasser der Leitung in W. enthielt, aus dem eisernen Hauptstrange entnommen, keine Spur Blei, dagegen aus einer Hausleitung mit Bleiröhren stammend in 100 000 Th. 0,284 g und nach 12 stündigem Stehen in den Bleiröhren sogar 1,076 Th. oder im Liter 2,84 mg und 10,76 mg; ganz ähnliche Verhältnisse wurden in D. beobachtet.

Diese von mir bestimmten Mengen wurden durch Versuche an Ort und Stelle vielfach bestätigt, so dass die lösende Wirkung dieser Wasser auf Blei unbestritten erwiesen war, demnach musste eine grössere Reihe von Versuchen unternommen werden, um die Lage möglichst zu klären.

Meine früheren Versuche, welche die lösende Wirkung auf Blei von destillirtem Wasser bestätigten, geben Anlass zu der Betrachtung der bisher bekannten Thatsachen. Im Handbuche der Chemie von Gmelin-Kraut (6. Aufl. 1875, Bd. III, S. 211) finden sich folgende Angaben:

1) Blankes Blei mit Wasser und kohlensäurefreier Luft in Berührung liefert eine Lösung von Bleioxyd. Ausgekochtes Wasser löst bei abgehaltener Luft kein Blei, mit Luft geschütteltes nimmt schon in 2 Stunden einen Gehalt von 0,01—0,008 Proc. Bleioxyd an. Kleine Mengen von Kohlensäure und verschiedene Salze hindern die Lösung von Bleioxyd oder machen sie viel geringer. Beim Kochen von wenigstens 10—20 g granulirtem Blei entwickelt sich anhaltend eine kleine Menge Wasserstoff, die Flüssigkeit trübt sich durch Bildung von Bleioxydhydrat und reagirt stark alkalisch u. s. w. Es folgen dann eine Reihe von theilweise sich widersprechenden Ergebnissen der verschiedenen Forscher, welche bald Lösung von Blei nachwiesen, bald nicht. Im Ganzen lenken alle Versuche auf den Einfluss des Sauerstoffs hin, der Kohlensäure weniger Bedeutung beimessend. Als Thatsache dürfte festzuhalten sein, dass auch reines, luftfreies Wasser Blei bei dem Kochen angreift oder umgekehrt, d. h. das Blei oxydirt sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas und, wenn auch in geringerem Grade, wird dies auch der Fall sein bei gewöhnlicher Wärme.

Bei der Besprechung des kohlensauren Bleioxydes sagt dasselbe Handbuch (S 224): Das kohlensaure Bleioxyd ist in wässriger Kohlensäure sehr wenig löslich. Die Lösung des Bleioxydes in Wasser wird durch wenig Kohlensäure getrübt, durch mehr wieder geklärt. Blei mit wässriger Kohlensäure in einem lufthaltenden Gefässe übergossen, läuft erst am zweiten Tage an, die nicht getrübte Flüssigkeit bräunt sich stark mit Schwefelwasserstoff und giebt beim Kochen einen geringen weissen Niederschlag. Aber Spuren verschiedener Salze in kohlensäurehaltendem Wasser hindern die Lösung des Bleis u. s. w. Auch hier liegen demnach Widersprüche vor, obgleich wässrige Kohlensäure erst am 2. Tage das Blei angelaufen zeigt, ist doch schon so viel gelöst, dass Schwefelwassertoff stark färbt, d. h. so viel Blei in Lösung, wie es bei Leitungswasser fast nicht vorkommt. Wässrige Kohlensäure trübt die wässrige Lösung von Bleioxyd, grössere Mengen lösen wieder auf.

Hier muss natürlich auch die Verdünnung und die Masse des lösenden Wassers in Betracht gezogen werden und können sich dadurch die Verhältnisse wesentlich ändern, jedenfalls geht aus den beiden Angaben hervor, dass Blei angegriffen und gelöst werden kann, und da schon sehr geringe Mengen gesundheitsschädlich wirken, ist die Ursache der Lösung, wenn irgend möglich, zu erforschen. Die folgenden Versuche richteten sich zuerst auf die Einwirkung der vorhandenen Wasserprobe und des destillirten Wassers auf blanke Bleiplatten.

I. Destillirtes Wasser, wie es bei dem Jenaer kalkhaltigen Quellwasser ziemlich reich an Kohlensäure erhalten wird, blieb in einer voll erfüllten Flasche 24 Tage mit einer Platte von blankem Blei stehen. Das Gewicht der Platte war bei Anfang des Versuches = 19,7860 g. Nach wenigen Tagen war das Blei völlig mit weissen Flittern von Bleicarbonat überzogen und vermehrten sich dieselben von Tag zu Tag.

Bei Beendigung des Versuches hatte die Bleiplatte 0,1420 g abgenommen und konnten 0,1485 g Bleiflittern gesammelt werden. Das Wasser selbst war stark bleihaltig und ergab im Liter 2,73 mg Blei gelöst. Die bei weitem grösste Menge des Bleies war aber als basisches Carbonat abgeschieden und gewogen worden.

II. Wasser der Leitung von W., aus einem Ständer der eisernen Rohrleitung entnommen, blieb auf gleiche Weise in einer vollgefüllten Literflasche mit einer Bleiplatte 11 Tage stehen. Nach

dieser Zeit hatte die Bleiplatte, welche nur noch wenig blank war, an Gewicht 0,007 g verloren und das Wasser ergab einen Gehalt von 0,0068 g Blei, demnach den Verlust bestätigend.

Beide Versuche beweisen die Lösung von Blei und gaben Anlass zur Erörterung der Frage, ob diese Wirkung auf eine ungewöhnliche Menge von Sauerstoff oder auf Kohlensäure u. s. w. zurückzuführen sei.

Prüfung auf Sauerstoff.

Das Austreiben der Gase durch Kochen des Wassers würde allerdings die dadurch zu entfernenden Gase ergeben haben, nach früheren zahlreichen[1] Versuchen führen sie aber in der Regel zu den bekannten Lösungsverhältnissen dieser Gase überhaupt und liefern nur die öfters in grösserer Menge auftretende Kohlensäure in entsprechender Masse. Die Versuche haben auch das gegen sich, dass sie verhältnissmässig umständlich und nicht allgemein leicht ausführbar sind. Von den verschiedenen vorliegenden Wasserproben waren von W. namentlich zwei Bohrbrunnen vorhanden, welche reichlich Eisenoxydul in Lösung hielten, welches bei Oeffnen der Flaschen, also bei Zutritt von Sauerstoff, sich alsbald als Oxydhydrat abschied. Dieses Vorhandensein von Eisenoxydul in dieser leicht oxydirbaren Form schloss demnach folgerecht überhaupt die Gegenwart von Sauerstoff aus.

Zur raschen Prüfung auf Sauerstoff wurde eine wässrige farblose Lösung von Pyrogallussäure verwendet, von welcher in die fast mit Wasser erfüllte Flasche mit Glasstopfen einige Tropfen gegeben wurden, nebst Natronlauge (einige Tropfen) bis zum schwachen Vorwalten.

Unter allen Umständen entsteht hierbei eine gelbe Färbung, bei Gegenwart von Sauerstoff jedoch alsbald eine dunkelbraune, sehr rasch zur Undurchsichtigkeit führende, wie man sich sofort durch ein- oder mehrmaliges Oeffnen des Stöpsels und wiederholtes Schütteln mit frisch hinzugetretener Luft überzeugen kann.

Dieser Prüfung wurden sowohl die drei vorhandenen Proben Wasser von W., dasjenige von D., wie das hiesige Quellwasser und Leitungswasser, sowie das hieraus gewonnene destillirte Wasser unterworfen, aber in keinem Falle eine auffallend dunklere Färbung

---

1) Bd. **202**, 238.

erhalten, so dass nirgends eine grössere Menge freien Sauerstoffs vorhanden sein konnte, als das gewöhnliche Lösungsverhältniss gestattet.

Prüfung auf Kohlensäure.

Um die Menge der Kohlensäure genau festzustellen, musste unbedingt auch auf das Verhältniss derselben Rücksicht genommen werden, ob dieselbe mehr oder minder gebunden sei oder frei vorhanden.

Man nimmt an, dass in Wasser, welches Carbonate führt, Bicarbonate vorhanden seien — doppelt kohlensaure Salze — als die in Wasser zuerst lösliche Form.

Bei den Alkalien sind schon die Monocarbonete löslich, finden sich aber gewöhnlich nur in kohlensäurereichen Quellen in grösserer Menge als den gewöhnlichen Spuren.

Das am meisten verbreitete Vorkommen in Quell- und Trinkwasser betrifft die alkalischen Erden Kalk und Magnesia, allein auch bei diesen trifft die Annahme der Bicarbonate wegen der Löslichkeit derselben in Wasser nicht zu. Das Monocarbonat von Magnesia ist durchaus nicht so schwer löslich bei der Verdünnung, welche man bei Quellwasser meist findet, 1 : 10000 — 100000, oder es gehört wenigstens eine nur sehr geringe Menge Kohlensäure dazu, um selbst grosse Mengen von Monocarbonat der Magnesia in Lösung zu halten, so dass man bei Quellwasser, welches reich an Magnesiumcarbonat ist, sehr häufig weit weniger Kohlensäure vorfindet, als zur Bildung von Bicarbonat nöthig wäre. Umgekehrt scheint der Kalk etwas mehr von Kohlensäure zu bedürfen als das Bicarbonat ergiebt, um in Lösung zu bleiben, obgleich dies auch wieder abhängig ist von dem Grade der Verdünnung, welchen das Quellwasser besitzt.

Die sehr zahlreichen Untersuchungen und Bestimmungen der Kohlensäure in den hiesigen Quellen der Kalkformation (Muschelkalk), wie sie z. B. in meinen Grundlagen zur Beurtheilung von Trinkwasser aufgeführt sind, ergeben dementsprechend sehr wesentliche Schwankungen dieses allgemeinen Lösungsmittels für Kalk und Magnesia in dem Quellwasser.

Es ist jedoch üblich und für die hier zu beachtenden Grundlagen auch richtig, diejenige Kohlensäure, welche zur Bildung der Monocarbonate nöthig ist, als g e b u n d e n e, fest gebundene, zu

be-zeichnen, die gleiche, äquivalente, zur Bildung der Bicarbonate nöthige, als halbgebundene und die noch mehr betragende als freie zu bezeichnen.

Für diese Bestimmungen wurden von den anher gesendeten Proben diejenigen verwendet, welche, nach Angabe, in voll erfüllten Weinflaschen, rasch und gut verkorkt, gesendet worden waren; bei den hiesigen Proben wurden nur ganz frisch entnommene verbraucht.

Der Inhalt der einen Flasche Wasser wurde in einer Platinschale bis auf 50 — 100 ccm eingedunstet, um hierdurch sowohl die freie, wie die halbgebundene Kohlensäure zu entfernen. Hierauf wurde der Rückstand mit titrirter Salzsäure, im Uebermaasse zugefügt, aufgenommen, mit derselben auch die Flasche ausgespült und durch Rücktitriren die Menge der Kohlensäure bestimmt, nachdem die saure Flüssigkeit 24 Stunden schwach erwärmt gestanden hatte, um die Kohlensäure zu entfernen.

Der Inhalt einer zweiten Flasche wurde sofort nach Oeffnen derselben mit einer klaren Mischung von Chlorbaryum und Aetzammoniak versetzt und dann 24 Stunden der Ruhe überlassen. In dem Filtrate war stets Ueberschuss von Baryt nachweisbar, der gesammelte Niederschlag von kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt wurde nach vollständigem Auswaschen mit ausgekochtem Wasser wiederum in einem Uebermaass von titrirter Salzsäure aufgenommen, die völlig ausgespülte Flasche gleichfalls damit behandelt und die Kohlensäure, wie oben, durch Rücktitriren bestimmt.

1) Wasser aus der Hauptröhrenleitung von W.

a. Gesammtkohlensäure.

Die Flasche enthielt 949,0 g Wasser und ergab 0,0737 g Gesammtkohlensäure = 7,77 Th. in 100000 Th. Wasser.

b. Gebundene Kohlensäure.

Die Flasche enthielt 959,3 g Wasser, welches bis auf 50 ccm eingedunstet wurde und dann, wie oben angegeben, behandelt. Erhalten wurden 0,0066 g gebundene Kohlensäure = 0,688 Th. in 100000 Th.

2) Um zu vergleichen, wurden von demselben Wasser aus einer der grossen Flaschen je 1 l Wasser entnommen. Gefunden wurden

a. 0,066 g Gesammtkohlensäure = 6,6 in 100000 Th. Wasser.

b. 0,0033 g gebundener Kohlensäure = 0,33 Th. in 100000 Th. Wasser.

Es hatte sich hier demnach etwas Kohlensäure verflüchtigt und etwas kohlensaurer Kalk abgeschieden. Nach Entleerung der grossen Flasche konnte man dies auch deutlich an dem Boden und den Wänden derselben wahrnehmen.

3) Bohrbrunnen I.

a. Gesammtkohlensäure.

Inhalt der Flasche = 963,5 g; Kohlensäure = 0,055 = 5,71 Th. in 100000 Th. Wasser.

b. Gebundene Kohlensäure.

Inhalt der Flasche = 954,5 g; Kohlensäure = 0,0346 = 3,62 in 100000 Th. Wasser.

4) Bohrbrunnen II.

a. Gesammtkohlensäure.

Inhalt der Flasche = 940,5 g; Kohlensäure = 0,1078 = 11,50 in 100000 Th.

b. Gebundene Kohlensäure.

Inhalt der Flasche = 979,5 g; Kohlensäure = 0,055 = 5,61 in 100000 Th. Wasser.

5) Wasser aus D., unmittelbar am Ursprunge entnommen.

a. Gesammtkohlensäure.

Inhalt der Flasche = 956,5 g; Kohlensäure = 0,0649 g = 6,73 in 100000 Th.

b. Gebundene Kohlensäure.

Inhalt der Flasche = 967,0 g; Kohlensäure = 0,0178 g = 1,82 in 100000 Th. Wasser.

6) Wasser der neuen Leitung in Jena (Kalkgebirge).

a. Gesammtkohlensäure.

0,5 l gab 0,1155 g Kohlensäure = 23,10 Th. in 100000 Th.

b. Gebundene Kohlensäure.

0,5 l gab 0,0495 g = 9,90 Th. in 100000 Th. Wasser.

Nach den oben erläuterten Verhältnissen der Art der Bindung der Kohlensäure im Wasser mit Basen wird berechnet 1) ganz gebundene Kohlensäure, wie sie hier bestimmt wurde, 2) halb gebundene in genau derselben Menge zur Bildung doppeltkohlensaurer Salze, 3) freie Kohlensäure, der dann verbleibende Ueberschuss.

Die hier ausgeführten Bestimmungen ergeben demgemäss in 100000 Th. Wasser:

1) Wasser der Hauptröhrenleitung in W.

Gesammtkohlensäure		= 7,77 Th.
Gebundene	0,688	
halb gebundene	0,688	= 1,376 „
freie Kohlensäure		= 6,394 Th.

2) Dasselbe Wasser, aus grosser, mehrfach geöffneter Flasche.

Gesammtkohlensäure	= 6,6 Th.
Gebundene = 0,33 × 2	= 0,66 „
freie Kohlensäure	= 5,94 Th.

3) Bohrbrunnen I.

Gesammtkohlensäure	= 5,71 Th.
Gebundene = 3,62 × 2	= 7,24 „
	— 1,53 Th.

Diese Probe enthält demnach keine freie Kohlensäure, sondern noch etwas weniger, als die Bildung von Bicarbonaten verlangt.

4) Bohrbrunnen II.

Gesammtkohlensäure	= 11,50 Th.
Gebundene = 5,61 × 2	= 11,22 „
freie Kohlensäure	= 0,28 Th.

Dieser höhere Gehalt an Kohlensäure entspricht natürlich dem etwas grösseren Gehalt an Salzen; der Mehrbetrag gegenüber den Bicarbonaten ist so gering, dass man auch hier von freier Kohlensäure nicht reden kann.

1), 3) und 4) betreffen Proben in Literflaschen, welche sofort an Ort und Stelle voll gefüllt und bestens verkorkt worden waren, demnach ist der volle Gasgehalt noch vorhanden.

5) Wasser von D., gleichfalls Blei lösend.

Gesammtkohlensäure	= 6,73 Th.
Gebundene = 1,82 × 2	= 3,64 „
freie Kohlensäure	= 3,09 Th.

6) Wasser der Leitung in Jena.

Gesammtkohlensäure	= 23,10 Th.
Gebundene = 9,90 × 2	= 19,80 „
freie Kohlensäure	= 3,30 Th.

Diese Versuche bestätigen die Angaben, welche oben von der Löslichkeit des Kalkes und der Magnesia gemacht wurden. Bei Bohrbrunnen I reicht die Gesammtkohlensäure nicht zur Bildung von Bicarbonaten aus, bei dem allerdings sehr kalkreichen Wasser

von Jena ist etwas mehr vorhanden. Das Wasser der Jenaer Leitung greift Bleiröhren nicht an, oder die früher schon hervorgehobenen Mengen stimmen mit den geringen Spuren von Blei überein, wie sie auch anderwärts beobachtet wurden. Der hier als frei berechneten Kohlensäure kann demnach keine besondere Bedeutung beigemessen werden.

Die beiden Proben Leitungswasser von W. und D., welche nachweislich grössere und gesundheitsnachtheilige Mengen von Blei lösen, enthalten freie Kohlensäure sehr reichlich, namentlich gegenüber der geringen Menge überhaupt vorhandener Carbonate; dagegen ist schon wiederholt nachgewiesen worden, dass harte Wasser wenig oder gar nicht Blei angreifen, was auch hier bei der Jenaer Leitung Bestätigung findet.

Die hier gebrauchte Bestimmung der freien Kohlensäure ist etwas umständlich und verlangt stets zwei zu vergleichende Analysen. Bei nur einigermaassen Aufmerksamkeit ist die Methode allerdings fehlerfrei.

Pettenkofer wies jedoch nach, dass durch Rosolsäure weder die Kohlensäure der Carbonate noch Bicarbonate angezeigt werde, dagegen alsbald die eigentlich freie. Nach Vorschrift wird 1 Th. Rosolsäure in 500 Th. Alkohol gelöst und Barytwasser bis zur Rothfärbung zugefügt. Diese so vorbereitete Lösung wird durch freie Kohlensäure entweder gänzlich entfärbt oder bei kleineren Mengen gelb — bei Zusatz einiger Cubikcentimeter zu z. B. 1 l Wasser. Ist die Kohlensäure aber gebunden, völlig oder halb, so färbt sich die Flüssigkeit schön violett.

Bei Anwendung dieser Probe erwiesen freie Kohlensäure sowohl das Leitungswasser von W. wie von D., dagegen frei davon zeigten sich die Wasserproben vom Bohrbrunnen I und II, sowie der Jenaer Leitung. Das destillirte Wasser ergab aber sehr deutlich die Reaction von freier Kohlensäure. Obgleich daher die Bestimmung der Kohlensäure im Jenaer Wasser etwas freie Kohlensäure ergab, d. h. mehr als zur Bildung der reichlich vorhandenen Bicarbonate, erwies gewissermaassen die Probe mit Rosolsäure das Gebundensein derselben und bestätigte von Neuem die schon oft gemachte Beobachtung dieser weiteren chemischen Bindung.

Diese unendlich leicht und rasch auszuführende Prüfung auf freie Kohlensäure bestätigte und ergänzte theilweise die oben erhaltenen Bestimmungen; für diese Zwecke wäre es allerdings sehr

wesentlich, wenn die Probe auch alsbald zur Mengenbestimmung sich verwendbar zeigte und dies ist in der That der Fall.

Man fügt auf etwa $^1/_2$ oder 1 l Wasser in einem etwa doppelt so grossen Kochkolben 1 ccm der Lösung der Rosolsäure zu, schüttelt um und lässt 5—10 Minuten ruhig stehen; erscheint die Flüssigkeit bleibend violettroth, so ist keine freie Kohlensäure vorhanden, bei Gegenwart derselben wird die Flüssigkeit entfärbt oder gelb. Fügt man alsdann Normalnatron zu bis zur bleibenden rothvioletten Färbung (während 5—10 Minuten Stehen), so kann der Verbrauch alsbald zur Berechnung der freien Kohlensäure dienen. 1 ccm $^1/_{10}$ Normalnatron = 0,0022 g CO^2. An Stelle des Normalnatrons kann man auch irgend eine andere titrirte lösliche Base nehmen, z. B. auch Kalkwasser.

Gelöschter Kalk mit Wasser geschüttelt und die ersten Wassermengen fortgegossen, um etwaige Verunreinigungen von Alkalien zu beseitigen, gab, sodann wiederum mit Wasser längere Zeit in Berührung gelassen, eine Lösung von 1 Th. CaO in 723,2 Th. Wasser, welches Verhältniss dem bekannten Verhalten des Kalkes entspricht.

2 ccm Normalsäure (1 : 1000) gebrauchten zur Sättigung 20 ccm Normalnatron (1 : 10000) und 40,5 ccm dieses Kalkwassers, so dass letzteres fast genau halb so stark war, als die Normalnatronlauge.

7,2 ccm Kalkwasser = 0,010 g Kalk.

Versuche mit destillirtem Wasser.

Das bei dem ersten Versuche der Einwirkung auf Bleiplatten verwendete destillirte Wasser, welches 24 Tage in Berührung geblieben war, reagirte dann nicht mehr auf freie Kohlensäure, ebensowenig auf Sauerstoff mit Pyrogallussäure.

Frisches destillirtes Wasser reagirte sehr stark auf freie Kohlensäure, nach zweistündigem Kochen nicht mehr; dasselbe erwies dann weder freie Kohlensäure noch Sauerstoff. In eine damit voll erfüllte Flasche wurde eine blanke Bleiplatte gegeben; nach wenigen Tagen sah man schon deutlich die Einwirkung. Die Platte wurde matt und es schied sich allmählich Bleioxydhydrat ab. Demnach griff destillirtes Wasser, frei von Sauerstoff und Kohlensäure, recht wohl Blei an, das Wasser reagirte schwach alkalisch und wurde durch Schwefelwasserstoff gebräunt.

Eine andere Probe destillirtes Wasser zeigte mit Rosolsäure alsbald freie Kohlensäure an. 1 l Wasser gebrauchte 3 ccm Normal-

natron und 6 ccm Kalkwasser bis zur bleibenden violetrothen Färbung.

Dieses Wasser wurde hierauf mit 6 ccm Kalkwasser für das Liter versetzt und nun 10 Tage lang in vollgefüllter Flasche auf eine blanke Bleiplatte der Einwirkung überlassen. Nach dieser Zeit hatte die Bleiplatte um 6 mg an Gewicht zugenommen und hier und da war dieselbe dunkel angelaufen, auch mit einzelnen, sehr spärlichen, weissen krystallinischen Stellen versehen. Das Wasser selbst liess aber mittelst Schwefelwasserstoff kein Blei erkennen.

Verschiedene folgende Versuche mit destillirtem Wasser in der Einwirkung auf blankes Blei ergaben stets in kurzer Zeit Lösung von Blei und bemerkbaren, starken Angriff der Platten.

Versuche mit Wasser von D.

Von diesem Wasser waren die Proben in voll erfüllten Flaschen verbraucht, dagegen noch ein Ballon vorhanden, aus welchem schon verschiedene Mengen entnommen worden waren. Die Titrirung der freien Kohlensäure mit Rosolsäure ergab nur noch einen Gehalt von 0,176 Th. in 100 000 Th. Wasser.

Bei einer zehntägigen Einwirkung auf eine blanke Bleiplatte hatte diese nur 0,001 g an Gewicht zugenommen und das Wasser erwies eine nicht bestimmbare Menge Blei in Lösung.

Ein zweiter später folgender Versuch erwies keine freie Kohlensäure mehr, aber selbst nach 16 tägiger Einwirkung auf blanke Bleiplatten auch kein Blei in Lösung und ebensowenig eine Gewichtsveränderung der Bleiplatte.

Die zuerst qualitative Prüfung auf Blei in den Wasserproben wurde stets mit etwa $^1/_2$ l Wasser in hohen Cylindern angestellt, in welche dann etwas Schwefelwasserstoffwasser zugefügt wurde, nebst 1 oder 2 Versuchen mit reinem destillirtem Wasser zum Vergleiche. Hierdurch wird eine grosse Schärfe der Nachweisung erlangt, selbst 0,0002 g Blei lassen sich so leicht und deutlich erkennen, wenn man von Oben einsieht und vergleicht.

Nach den hier erlangten Ergebnissen wurde zu Versuchen mittelst künstlicher Zuführung von Kohlensäure begonnen.

In das jetzt nicht mehr freie Kohlensäure haltende Wasser von D. wurde wenige Minuten langsam kohlensaures Gas eingeleitet.

Das so behandelte Wasser erwies nunmehr sofort wieder freie Kohlensäure und zwar gebrauchte 1 l zur Neutralisation 17 ccm

Normalnatron. Eine zweite, ebenso behandelte Probe des Wassers gebrauchte zur Neutralisation der freien Kohlensäure für das Liter 48 ccm Kalkwasser und wurde so gesättigt geprüft.

Die Versuche blieben 10 Tage mit Bleiplatten stehen.

a. Freie Kohlensäure haltend. Es hatte sich reichlich Blei gelöst und die Platte sah stark angelaufen aus.

b. Mit Kalkwasser gesättigt. Das Wasser enthielt keine Spur Blei.

c. Mit Natron neutralisirt, hatte sich ebensowenig Blei gelöst.

Versuche mit Wasser der Jenaer Leitung.

Dieselben sind insofern hervorzuheben, als sie ein hartes Wasser des Kalkgebirges betreffen.

Das Leitungswasser blieb zunächst ohne Einleiten von Kohlensäure 24 Tage auf einer blanken Bleiplatte in voll gefüllter Flasche stehen und konnte nach dieser Zeit kein Blei in Lösung nachgewiesen werden. Die Bleiplatte hatte jedoch allmählich 0,0115 g an Gewicht zugenommen.

In eine zweite Probe Leitungswasser wurde Kohlensäure eingeleitet; die Titrirung der Rosolsäure mit Kalkwasser gebrauchte 50 ccm für das Liter. Nach 10tägiger Einwirkung hatte die blanke Bleiplatte um 0,002 g abgenommen, im Wasser gelöst fanden sich 0,0017 g Blei. Nach weiteren 15 Tagen konnte im Wasser kein Blei mehr nachgewiesen werden, es war jedenfalls durch den vorhandenen Kalk als basische Verbindung wieder abgeschieden worden.

Versuche mit Wasser von W.

Auch für diese Versuche standen nur noch die in grösseren Flaschen vorhandenen Proben zu Gebote.

I. Wasser aus der Hauptrohrleitung.

In demselben waren gemäss der Titrirung mit Rosolsäure nur noch 1,343 Theile Kohlensäure in 100 000 Th. vorhanden. Die lösende Wirkung desselben auf Blei ist schon oben nachgewiesen worden, weshalb jetzt die entsprechende Menge Kalkwasser zugefügt wurde, um so die Wirkung auf Blei zu erfahren. Nach 10tägiger Berührung in voll gefüllter Flasche hatte sich kein Blei gelöst, die Platte hatte jedoch um 0,006 g zugenommen und zeigte, wenn auch nur wenige angelaufene Stellen.

II. III. Bohrbrunnen 1. und 2.

Nach den ersten Mengenbestimmungen der Kohlensäure war freie überhaupt nicht vorhanden und dies bestätigte wiederum das Verhalten gegen Rosolsäure; da aber die Einwirkung dieser Wasserproben auf Blei überhaupt noch nicht geprüft war, wurden je 3 Untersuchungen vorgenommen.

1) Das Wasser an und für sich, 2) mit Kohlensäure künstlich versehen, 3) dieselbe mit Kalk wieder neutralisirt. Die Versuche blieben ebenfalls 10 Tage in voll gefüllten Flaschen mit blankem Blei in Berührung.

1) Beide Proben enthielten nach 10 Tagen kein Blei gelöst.

2) Nach Zufuhr der Kohlensäure trat alsbald sehr reichliche Lösung von Blei ein. 1 Liter dieses Wassers gebrauchte zur Sättigung eingeleiteter Kohlensäure bei Bohrbrunnen 1. — 80 ccm, bei 2. — 51 ccm Kalkwasser.

3) Nach Neutralisation der Kohlensäure mittelst Kalkwasser löste sich in den Wasserproben binnen 10 Tagen kein Blei auf.

Alle diese Versuche beweisen demnach die lösende Wirkung selbst kleiner Mengen von Kohlensäure auf Blei, allerdings, wie es scheint, erschwert bei hartem Wasser, dessen Kalk und Magnesia die Kohlensäure noch weiter zu binden im Stande sind.

Versuche mit Eisenoxydhydrat.

Die folgenden Versuche scheinen deshalb nicht unwerth zu sein, weil namentlich bei Hebung von Grundwasser, so bei Bohrbrunnen 1 und 2 und bei dem Wasser von D., sich Eisenoxydulsalz in Lösung findet, wenn auch oft nur in Spuren, fraglich, ob als kohlensaure Verbindung oder als organischsaure, besonders durch Säuren der Humuskörper bewirkt. Dies Vorhandensein von Eisenoxydul schliesst die Anwesenheit von freiem Sauerstoff aus. Bei der Berührung mit Luft oxydirt sich das Eisen alsbald unter Abscheidung von Oxydhydrat und beziehendlich Freiwerden von Kohlensäure.

Die Wasserproben von Bohrbrunnen 1 und 2 hatten nach längerem Oeffnen reichlich Eisenoxydhydrat abgeschieden, liessen aber auch dann keine freie Kohlensäure mit Rosolsäure erkennen. Die Menge der sich abscheidenden Kohlensäure war demnach entweder zu gering oder es lagen organischsaure Eisensalze vor. Das Eisenoxydhydrat könnte jedoch auch in anderer Weise die Lösung von Blei in Wasser begünstigen, indem nämlich das Blei das Oxyd zu

Oxydul reducirt, sich selbst oxydirt und so zur Lösung geeignet macht.

Die durch Stehen an der Luft vom Eisen befreiten Proben der Bohrbrunnen 1 und 2 griffen jedoch auch dann Blei nicht an.

Es wurde sodann Eisenoxydhydrat frisch gefällt, vollständig ausgewaschen und sofort mit blankem Blei und verschiedenen Wasserproben in Berührung gebracht, gleichzeitig mit demselben Proben ohne diesen Zusatz. Diese Proben ergaben jedoch niemals Eisenoxydul in Lösung und eben so wenig Blei, wenn nicht das Wasser an und für sich Blei löste.

Eine nähere Beziehung zur Lösung von Blei durch Wasser scheint demnach weder das Eisenoxydulsalz noch Oxydhydrat zu haben, wenigstens nicht in den hier zu beachtenden äusserst geringen Mengen.

Nach Schluss dieser Versuche erhielt ich die Arbeit von Pullmann (Zeitschr. f. öffentl. Gesundheitspflege 4. Heft 1887) im Auszuge zur Einsicht und benutze nunmehr die Gelegenheit, gleichzeitig dessen Ansichten in Vergleich zu stellen. Pullmann bezeichnet meine Angabe, dass in geschlossenen Leitungen mit Druck das Wasser kein Blei zu lösen scheine, als Täuschung. Dies ist wohl nicht der richtige Ausdruck; die von mir vorgebrachte Meinung ist das Ergebniss der mir bekannten Thatsachen. Die jetzt besprochenen Fälle von D. und W. waren noch nicht bekannt. Die anderen mitgetheilten Beobachtungen aus Frankreich, England, Ungarn geben über wichtige Punkte keine Aufklärung, z. B. ob die Luft vollständig abgeschlossen, die Röhren voll erfüllt waren und betreffen sogar häufig Einwirkung von Regenwasser oder Flusswasser auf Bleigefässe, welche offen jedmöglichem Einfluss ausgesetzt waren.

Pullmann schliesst mit folgenden Sätzen:

1) „Bleiröhren verhalten sich gegen verschiedene durch sie geleitete Wässer verschieden.“

2) „Geschwefelte und ungeschwefelte Röhren differiren nicht wesentlich in ihrem Verhalten gegen das eingeleitete Wasser.“

3) „Der Druck, unter dem das Wasser in der Leitung steht, beeinflusst nicht dessen Verhalten gegen Blei.“

4) „Hohe Härtegrade des Leitungswassers schützen das Bleirohr vor stärkeren Insulten.“

5) „Ein Gehalt an freier Kohlensäure, sowie niedriger Härtegrad des Wassers unterstützen dessen aggressives Verhalten dem bleiernen Leitungsmaterial gegenüber.“

6) „Es sollte deshalb in allen Fällen der Installirung einer Leitung von Genusswasser dessen Verhalten zu den event. beliebten Bleiröhren geprüft und die daraus zu folgernden Beschlüsse dem consumirenden Publicum bekannt gegeben werden.“

7) „Längere Benutzung (6 Monate) macht die Bleiröhren auch gegen weiches und kohlensäurereiches Wasser unempfindlich.“

8) „Durch einfaches, ununterbrochenes Passiren einer Bleiröhre erwirbt das Wasser keine toxischen Eigenschaften.“

9) „Bei den meist cumulativ sich äussernden Folgen der Bleiintoxication scheint es unstatthaft, für ein Trinkwasser einen unteren Grenzwerth zulässigen Bleigehaltes festzusetzen, vielmehr ist alles Wasser vom Genusse auszuschliessen, welches so viel Blei enthält, dass solches durch Schwefelwasserstoff nachweisbar wird.“

Abgesehen von Punkt 7, über welchen mir noch keine sichere Erfahrung vorliegt und den ich sogar nach diesen Untersuchungen in Zweifel ziehen möchte, stimme ich mit den Ansichten Pullmanns vollkommen überein; sie erhalten durch die vorliegenden Ergebnisse vielfach Bestätigung.

Bei den beiden vorliegenden Untersuchungen der Wasser von D. und W. ist zweifellos die völlig frei vorhandene Kohlensäure Ursache des Angriffes auf das Blei; ob der Gehalt an freier Kohlensäure dem in beiden Fällen verwendeten Grundwasser eigen ist, oder durch das sehr trockene Vorjahr bewirkt wurde, können nur örtliche Versuche entscheiden. Es könnte sehr leicht sein, dass diese freie Kohlensäure dadurch entstanden und beigemischt worden ist, dass im Vorjahre der Wasserstand stark fiel und in den früher mit Wasser bedeckten Erdschichten Verwesung und ungewöhnliche Bildung von Kohlensäure stattfand.

Die Nachweisung der freien Kohlensäure ist sehr leicht, nach Pettenkofer, durch Rosolsäure zu geben.

In Punkt 9 erklärt Pullmann, dass jedes Wasser als Genusswasser zu verwerfen sei, welches mit Schwefelwasserstoffwasser Blei erkennen lasse. Auch diese Forderung kann gestellt werden, wenn man zufügt, dass Schwefelwasserstoff eine sichtbare Reaction auf Blei in etwa 1 Liter Wasser nicht bewirken darf; $^1/_5$ mg Blei wird hierbei noch sehr deutlich erkannt. Nimmt man jedoch, wie Hamon

es thut und ich es ebenso nachversucht habe, 10—20 Liter Wasser, aus Bleiröhren gelassen, so entsteht zwar keine sichtbare Reaction auf Blei durch Schwefelwasserstoff, die weitere Untersuchung ergiebt aber doch 0,001 g in 10 Litern Wasser, eine jedenfalls völlig unbedenkliche Menge, namentlich da Niemand eine solche Masse Wasser geniessen kann und bei dem Kochen das Blei vollständig ausfällt. Das Weglassen der ersten Liter Wasser, bevor man trinkt, beseitigt übrigens auch diesen Einwand leicht.

Dass das Blei im Wasser äusserst locker gebunden und leicht abscheidbar ist, ergaben Filtrationsversuche in D. Das Blei fand sich daselbst stets in oder auf dem Filter abgeschieden; letzteres verlor jedoch sehr bald diese Fähigkeit. Dieses Verhalten deutet wiederum auf Bleicarbonat.

Dass innen mit Schwefelblei überzogene Röhren keinen grösseren Widerstand der Lösung durch Kohlensäure haltendes Wasser leisten, habe ich ebenfalls schon in früheren Untersuchungen erwiesen.

Neuerdings sind in Folge dieser Lage wieder Bleiröhren mit Zinneinlage empfohlen worden. Hierbei ist jedenfalls Vorsicht zu gebrauchen und wiederholt zu prüfen Frühere Beobachtungen sprachen gegen die Verwendung, weil das Zinn bald spröde wurde und brach und dadurch der Angriff, vielleicht durch Contactwirkung, sich noch verstärkte, wodurch die Haltbarkeit der Röhre überhaupt beeinträchtigt wurde.

Ein Verbot der Anwendung der so äusserst verwerthbaren Bleiröhren zu Wasserleitungen würde gegenüber den zahlreichen und überwiegenden guten Ergebnisse nicht angezeigt sein; diese schädlichen Angriffe auf Blei zählen bis jetzt doch immer zu den Ausnahmen. Ein Ersatz der Bleiröhren durch eiserne ist unter denselben gegebenen Verhältnissen ebenso fraglich. In D. wurde bei einem derartigen Versuche durch das freie Kohlensäure haltende Leitungswasser die Hausleitung von Eisen noch stärker angegriffen, so dass das Wasser weder als Genusswasser noch für das Gewerbe verwendbar blieb.

Die vorliegenden Versuche bieten aber auch zugleich leicht anwendbare Hilfsmittel durch Neutralisation der freien Kohlensäure mittelst Kalk; in D. ist dies Verfahren in Anwendung gekommen und mit bestem Erfolge.

Es wird demnach bei der Beurtheilung eines Leitungswassers stets zu verlangen sein, auf freie Kohlensäure zu prüfen und wenn

vorhanden, die Menge zu bestimmen, wozu die oben angeführte Methode die völlig geeignete Handhabe bietet. Wird die Titrirung der Rosolsäure unmittelbar mit Kalkwasser vorgenommen, so ergiebt sich die Masse des Kalkes sofort. 1 Th. Kohlensäure gebraucht zur Sättigung 1,27 Th. Kalk (CaO), welcher im gelöschten Zustande zugefügt werden kann. Dieser Kalk löst sich völlig auf und ertheilt dem Wasser eine etwas grössere, meist sogar erwünschte Härte. Da sich nur kohlensaurer Kalk bildet und die Menge nur zur Sättigung der frei vorhandenen Kohlensäure dient, fällt derselbe bei dem Kochen wieder aus und das Wasser wird nach dem Kochen nicht oder nur wenig härter sein, als vor dem Zusatz von Kalk.

Nach den früheren Beispielen erwies das Wasser von der Hauptleitung in W. in den grossen, wiederholt geöffneten Flaschen noch 1,342 Th. freie Kohlensäure in 100000 Th. 1 l gebrauchte bis zur bleibenden Röthung der Rosolsäure 12,2 ccm Kalkwasser = 0,017 g Kalk. 1000 l = 1 cbm Wasser gebrauchen 17 g Kalk u. s. w. Die Untersuchung desselben Wassers in vollgefüllten kleinen Flaschen ergab jedoch 6,394 Th. freie Kohlensäure in 100000 Th. Wasser. 1000 l = 1 cbm würden demnach 81,2 oder rund 82 g Kalk erhalten müssen, um die Lösung von Blei durch Kohlensäure aufzuheben.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Bismutum oxyjodatum. — Zur Bereitung des Wismutoxyjodids (vergl. Archiv Seite 407 und 416 lauf. Jahrg.) giebt B. Fischer folgende vereinfachte Vorschrift: 95,4 g krystallis. Wismutnitrat werden unter schwachem Erwärmen in 120 – 150 ccm Eisessigsäure (Acidum aceticum der Pharmakopöe) gelöst und unter Umrühren allmählich in eine Lösung von 32,2 g Jodkalium und 54,4 g krystall. Natriumacetat in 2 bis 3 Liter Wasser eingetragen. Jede eingegossene Menge der Wismutlösung erzeugt einen grünlich braunen Niederschlag, der im Anfang der Operation sofort citronengelbe Färbung annimmt, dessen Farbe aber mit weiterem Wismutzusatz immer mehr ins Ziegelrothe übergeht. Man wäscht den Niederschlag zuerst durch Decanthiren, dann auf dem Filter und trocknet ihn bei 100°.

Das so dargestellte Wismutoxyjodid bildet ein lebhaft ziegelrothes Pulver und enthält im Mittel 67,21 Procent Bi^2O^3 (die Theorie verlangt 66,96 Procent); nach vorgenommenen Untersuchungen verdient es, im Gegensatze zu den nach den Vorschriften von Mayo, Frank und Mörk, sowie Greue bereiteten Präparaten, das Prädicat „rein“ in vollem Maasse. (*Pharm. Ztg.* **32**, *503.*)

Zur Prüfung der Extracte. — A. Kremel in Wien veröffentlicht in der „Pharmaceut. Post“ eine Reihe sehr interessanter „Notizen zur Prüfung

der Arzneimittel", von denen einige derjenigen, welche Extracte betreffen, in Nachstehendem kurz wiedergegeben sein mögen.

Extractum Calami. Geruch und Geschmack des Extractes sind so charakteristisch, dass die Führung des Identitätsnachweises auf chemischem Wege wohl meistens überflüssig sein dürfte; in speciellen Fällen jedoch kann man hierzu das Verhalten des in der Kalmuswurzel enthaltenen Bitterstoffes Acorin zu concentrirter Schwefelsäure benutzen. Das aus dem Extracte in ähnlicher Weise, wie die von Thoms (Archiv, Bd. 224, S. 465) angegebene zur Reindarstellung des Acorins aus der Kalmuswurzel, isolirte Acorin löst sich nämlich in conc. Schwefelsäure mit olivengrüner Farbe, welche Färbung nach einiger Zeit in blutroth und rothbraun übergeht. — Der Aschengehalt des Extractes beträgt 5,25 Proc. und in der Asche selbst sind 49,30 Proc. Kaliumcarbonat enthalten.

Extractum Cannabis Indicae. Eine bestimmte Identitätsreaction für dieses Extract ausfindig zu machen, gelang nicht. Ein Hauptcriterium der Reinheit desselben bildet die vollkommen klare Löslichkeit in 90procent. Weingeist sowie in Chloroform. Ein in Porzellangefässen bereitetes Extract ist braungrün (nach Pharm. German. soll es schwarzgrün sein); ein lebhaft grünes Extract steht immer in Verdacht, entweder mit Chlorophyll versetzt oder kupferhaltig zu sein. Der Nachweis des Kupfers gelingt sehr leicht in der Asche des Extracts. — Das Indisch-Hanfextract hinterlässt beim Verbrennen nur 0,30 Proc. Asche, in der Asche selbst sind 8,62 Proc. Kaliumcarbonat enthalten.

Extractum Colombo. Identitätsreaction: Man löst ein stecknadelkopfgrosses Stück Extract in so viel concentrirter Salzsäure, dass eine hellgelbe Lösung resultirt und setzt einen Tropfen Chlorwasser hinzu, wobei in Folge des Gehaltes an Berberin an der Oberfläche eine mehr oder weniger himbeerrothe Färbung auftritt. Uebergiesst man ferner eine Spur Extract mit conc. Salpetersäure, so nimmt letztere eine rothe bis rothbraune Färbung an. — Beimengungen anderer Extracte können durch die Fehling'sche Lösung nachgewiesen werden; die meisten Extracte reduciren nämlich dieselbe, während Colombo-Extract es nicht thut.

Von den meisten übrigen Extracten unterscheidet sich das Colombo-Extract ferner durch sein mikroskopisches Verhalten. Bereitet man nämlich eine wässerige Lösung derselben, so bemerkt man einen, in Wasser nur schwer löslichen körnigen Niederschlag, der, gesammelt und getrocknet, ca. 20 Proc. des verwendeten Extractes beträgt. Prüft man nun diesen Niederschlag mikroskopisch, so erscheint derselbe durchgehends krystallinisch, zum Theile aus farblosen Prismen bestehend, der Hauptsache nach jedoch aus gelb- bis braungefärbten Krystall-Aggregaten. Setzt man nun Ammoniak hinzu, so wird der grösste Theil der braunen Masse gelöst, und das Gesichtsfeld ist mit zahlreichen, oft sehr schön ausgebildeten, prismatischen farblosen Krystallen erfüllt. Dass dieselben ausschliesslich dem Colombin angehören, kann infolge der vorhandenen Menge nicht angenommen werden. Höchst wahrscheinlich gehören dieselben einem Berberinsalze an. Möglicherweise aber hat man es hier mit einem dritten, bisher in der Colombowurzel noch nicht erkannten Körper zu thun. Für letztere Annahme sprechen namentlich die Farblosigkeit der Krystalle, sowie der Umstand, dass auch in anderen Pflanzen das Berberin oft von anderen Alkaloïden begleitet ist.

Um den Gehalt des Colombin und Berberin im Extracte festzustellen löst man eine bestimmte Menge desselben (1 bis 2 g) in einem Porzellanschälchen in verdünntem Alkohol, setzt die zwei- bis dreifache Menge Kreidepulver hinzu und trocknet im Wasserbade ein. Aus dem getrockneten Pulver wird dann das Colombin mit Aether, das Berberin mit Chloroform extrahirt. Ersterer Körper ist zwar bei dieser Methode mit etwas Harz verunreinigt, dürfte jedoch für den hier anzustrebenden Zweck hinreichend rein sein.

Eine in obiger Weise durchgeführte Prüfung ergab folgende Resultate:

Colombowurzel { Colombin	0,70	Proc.
Colombowurzel { Berberin	2,50	-
Extractausbeute	10,00	-
im Extract:		
Colombin	5,00	-
Berberin	13,60	-
Aschengehalt	12,35	-
Kaliumcarbonat in der Asche	92,20	-

Extractum Conii. An dem eigenthümlichen mäuseharaähnlichen Geruche, der entsteht, wenn man einige Gramm des Extracts in Wasser löst, Aetzlauge hinzugiebt und einige Zeit verkorkt stehen lässt, ist die Identität des Conium-Extractes leicht festzustellen. — Die Bestimmung des Coniin geschieht in einer von dem Dieterich'schen Verfahren (Archiv, Seite 219 d. Jahrg.) etwas abweichenden Weise: Man löst 7,5 g Extract in 10—15 ccm Wasser und versetzt die Lösung nach und nach mit 95procent. Weingeist bis auf 150 ccm. Der in einem Kolben befindlichen Lösung werden 10 g frisches Kalkhydrat zugesetzt, verkorkt und das Ganze unter öfterem Schütteln 24 Stunden stehen gelassen. Dann wird filtrirt, das Filtrat mit 1 g Weinsäure versetzt, vom abgeschiedenen Kalk und Ammoniumtartrat abfiltrirt und 100 ccm des Filtrats = 5 g Extract unter Zusatz von 25 ccm Wasser auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit. Nach dem Erkalten wird die wässerige Lösung in einen Scheidetrichter filtrirt, das Filter nachgewaschen und die saure Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Nach der Entfernung des Aethers wird mit Natronlauge alkalisch gemacht und jetzt der Flüssigkeit durch dreimaliges Ausschütteln mit Aether alles Coniin entzogen. Die ätherische Coniinlösung versetzt man mit ungefähr der gleichen Menge vollkommen säurefreien Alkohols, dann mit einer bestimmten Menge (etwa 25 ccm) $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure und titrirt unter Anwendung von Lackmus oder Cochenille als Indicator mit $^1/_{100}$-Normal-Natronlauge zurück. 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure entspricht 0,00127 Coniin. Zwei verschiedene frisch dargestellte Extracte enthielten 0,254 resp. 0,383 Procent Coniin. — Der Aschengehalt des Conium-Extractes beträgt 22,94 Procent, in der Asche selbst sind 23,41 Procent Kaliumcarbonat enthalten.

Extractum Cubebarum. Das Cubebenextract ist schon durch seinen Geruch charakterisirt, ausserdem giebt es noch eine brillante Identitätsreaction: Löst man nämlich eine Spur des Extractes in concentrirter Schwefelsäure, so tritt in Folge des Gehaltes an Cubebensäure eine intensiv carmoisinrothe Färbung auf; setzt man nachträglich etwas neutrales Kaliumchromat hinzu, so nimmt das Gemenge eine grüne Färbung an. — Nach Bernatzik ist die Cubebensäure der Träger der Wirkung des Cubebenextractes; zur Bestimmung desselben werden 3—5 g Extract in der vierfachen Menge Alkohol gelöst, vom Unlöslichen abfiltrirt, das Filter wird mit Alkohol nachgewaschen und das Filtrat mit alkoholischer Chlorcalciumlösung und bis zur beginnenden Trübung mit Ammoniak versetzt. Hierauf lässt man an kühlem Orte 1—2 Tage stehen, sammelt den ausgeschiedenen cubebensauren Kalk, welchem nach Schmidt die Formel $C^{13}H^{12}O^7Ca$ zukommt, auf dem Filter, wäscht zuerst mit Alkohol, dann mit Aether aus, trocknet und wägt. In einem alkoholischen Extracte fand Verf. 5,75 Procent Cubebensäure, in einem ätherischen (Pharm. German. lässt die Cubeben bekanntlich mit Alkohol-Aether extrahiren) dagegen nur 2,35 Procent; der Aschengehalt des ersteren betrug 5,13 Procent mit 23,5 Procent Kaliumcarbonat in der Asche, der des letzteren 0,05 Procent mit nur Spuren von Kaliumcarbonat. — Das käufliche ätherische Extract kommt mit fetten Oelen verfälscht vor, die Verseifungszahl deckt eine derartige Fälschung leicht auf, denn 1 g Extract verbraucht zur völligen Verseifung 81 mg KOH, während sämmtliche fette Oele eine wenigstens doppelt so hohe Verseifungszahl haben.

Extractum Filicis. Dem Filixextracte mangelt es an einer speciellen Identitätsreaction, aber Aussehen, Geschmack und Löslichkeitsverhältnisse sind charakteristisch genug, um seine Identität festzustellen. Sehr verschieden verhält sich ein alkoholisches Extract, wie es das der Pharm. Austriaca ist, zu einem ätherischen im Gehalte an Filixsäure, indem ersteres 1,66 Procent, letzteres 1,10 Procent, also über ein Drittel weniger, Filixsäure enthält. Sieht man in der Filixsäure den hauptsächlichsten Träger der anthelmintischen Wirkung (was freilich nicht unbedingt feststeht), so würde sich vielleicht empfehlen, das Filixextract mit Aether-Alkohol oder mit hochgrädigem Alkohol allein darzustellen. Die Bestimmung der Filixsäure im ätherischen Extract geschieht in der Weise, dass man eine gewogene Menge desselben in ein Kölbchen bringt und Petroläther dazugiebt; sämmtliche Bestandtheile, mit Ausnahme der Filixsäure, sind darin löslich. Man bringt letztere auf ein Filter, wäscht mit Petroläther gut aus und löst dann in heissem, absolutem Alkohol; beim Verdampfen hinterbleibt die Säure in krystallinischer Form. — Der Aschengehalt des ätherischen Extractes beträgt 0,47 Procent, worin nur Spuren von Kaliumcarbonat. — Zur Entdeckung einer Verfälschung des ätherischen Filixetractes mit fetten Oelen kann das bei Cubebenextract angegebene Verfahren nicht dienen, weil die Verseifungszahl des Extractes (für 1 g Extract 116 – 165 mg KOH) zu nahe an diejenige einiger fetter Oele grenzt. Man gelangt aber zum Ziel, wenn man die Menge der in 95procentigem Alkohol löslichen Bestandtheile des Extractes bestimmt; sie beträgt durchschnittlich 40—45 Procent, ein Minus lässt auf fette Oele überhaupt, ein Plus auf Ricinusöl schliessen. (*Pharm. Post* 20, *349 u. f.*)

Lac Ferri. — Bei der Darstellung von Eisenmilch, die in manchen Gegenden noch ein sehr beliebter Handverkaufsartikel ist, tritt sehr oft der Uebelstand ein, dass der Niederschlag von Eisenpyrophosphat, welcher ausgewaschen werden soll, trotz tagelangen Stehens sich nicht absetzen will. Der Grund liegt nach einer Notiz in der „Pharm. Zeitung“ darin, dass bei Benutzung der seitherigen Vorschriften ein Ueberschuss von Natriumpyrophosphat vorhanden ist, welcher eine theilweise Lösung des Eisenpyrophosphats bewirkt und zugleich das Absetzen hartnäckig verhindert; fügt man dagegen nachträglich etwas Eisenchlorid in Wasser gelöst hinzu, so setzt sich der Niederschlag von Eisenpyrophosphat schnell und gut ab. Das Verfahren ist folgendes:

Zur Darstellung von 1000 g Eisenmilch löst man 22 g Natrium pyrophosphoricum in 3000 g heissen destillirten Wassers auf und setzt der erkalteten Lösung auf Einmal unter beständigem Umrühren 30 g Liquor Ferri sesquichlor., mit der zehnfachen Menge Wassers verdünnt, hinzu; dann stellt man 2 bis 3 Stunden bei Seite. Fängt die Flüssigkeit nach dieser Zeit nicht an, sich klar abzusetzen, so fügt man noch 1 g Liquor Ferri sesquichl. in der zehnfachen Menge Wassers gelöst unter Umrühren hinzu und stellt wieder zum Absetzen bei Seite. Meistens wird jetzt ein klares Absetzen schnell vor sich gehen; sollte dies jedoch nicht der Fall sein, so ist man gezwungen, noch weitere 0,5 g Liquor Ferri sesquichl. mit 5 g Wasser verdünnt hinzuzufügen; nach Verlauf von 24 bis 36 Stunden hat sich dann die Flüssigkeit soweit geklärt, dass man die über dem Niederschlag befindliche Kochsalzlösung bequem abziehen kann. Dann wäscht man zweimal mit je 3000 g Wasser aus, indem man jedesmal den Niederschlag 24—36 Stunden absetzen lässt. Zu dem so gewonnenen Niederschlag von Eisenpyrophosphat setzt man 50 g Glycerin und noch so viel dest. Wasser, dass das Ganze 1000 g beträgt. Eine so dargestellte Eisenmilch ist rein weiss und hält sich vorzüglich. Sie enthält ungefähr 1,25 Proc. Eisen.

Morphium phtalicum. — An Stelle des durch Verlust von Essigsäure sehr veränderlichen essigsauren Morphins, so wie des salzsauren und schwefelsauren Morphins, welche beide verhältnissmässig schwer löslich sind und überdies sehr wenig haltbare Lösungen liefern, empfiehlt E. Bombelon das

phtalsaure Morphin und bezeichnet dasselbe als den „König der Morphinsalze". Das phtalsaure Morphin erfüllt alle Wünsche und Anforderungen des praktischen Arztes, denn es giebt schon mit 5 Theilen Wasser eine klare Lösung, die Lösung ist unbegrenzt haltbar, die Einspritzungen unter der Haut verlaufen schmerzlos.

Zur Darstellung dieses neuen Morphinsalzes löst man ganz reines Morphin — durch Fällen mittelst Ammoniak aus Morphinhydrochlorat, Auswaschen, Wiederauflösen in Essigsäure, nochmaliges Fällen u. s. w. gewonnen — in heisser Phtalsäurelösung, bis etwas Morphin ungelöst bleibt, lässt erkalten, filtrirt, dunstet die neutrale Lösung ein, bis eine syrupdicke Flüssigkeit hinterbleibt, streicht diese auf Glasplatten und erhält so nach weiterem Trocknen das Präparat in schönen glashellen Blättchen. (*Pharm. Zeitung* **32,** *488.*)

Saccharin-Pastillen. — Als Vehikel für zum Gebrauche für Diabetiker bestimmte Saccharin-Präparate darf selbstverständlich weder Zucker, noch sonst ein Kohlehydrat verwendet werden, auch darf es nicht hygroskopisch sein. Diesen Anforderungen entspricht nach Versuchen von B. Fischer am besten das Mannit; derselbe giebt nachstehende Vorschrift zu Saccharin-Pastillen:

Rp. Saccharini . . . . 3,0 g
Natrii carbonici sicci . . . 2,0 -
Manniti . . . . 50,0 -
fiant pastilli No. 100.

Eine Pastille genügt zum Versüssen einer Tasse Kaffee, Thee oder Cacao. (*Pharm. Zeitung* **32,** *504.*)

Ueber die Haltbarkeit der Sublimatlösungen. — Als Ergänzung zu dem im Archiv Band 224, Seite 857 befindlichen Artikel über „Sublimatlösungen mit Brunnenwasser" mag erwähnt sein, was V. Meyer über die Sublimatlösungen sagt: Lösungen von Sublimat in destillirtem Wasser erleiden nach 36tägigem Stehen, obgleich sie einen geringen weissen Niederschlag absondern, einen nennenswerthen Verlust an $HgCl^2$ nicht, gleichgültig ob sie in offenen, leicht bedeckten oder gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Lösungen von $HgCl^2$ in Göttinger Leitungswasser, noch mehr aber in schlechtem Brunnenwasser oder Teichwasser, scheiden bei längerem Stehen (38 Tage) beträchtliche Mengen des Salzes aus, am meisten in offenen, weniger in leicht mit Filtrirpapier verbundenen, am wenigsten in gut verkorkten Gefässen. Durch Zusatz einer dem $HgCl^2$ gleichen Menge von Kochsalz wird im letzten Falle, also bei gut verkorktem Gefässe wenig geändert, die Ausscheidungsmenge bleibt nahezu dieselbe. Bei offenen und lose verschlossenen Gefässen wirkt der Kochsalzzusatz dagegen entschieden conservirend. Auch durch Vermehrung des Kochsalzzusatzes wurde in nur mit Filtrirpapier verbundenen Gefässen die $HgCl^2$-Ausscheidung zwar verringert, aber fand doch noch in merklichem Maasse statt. Versuche mit grösserem ClNa-Zusatz bei gut verkorkten Gefässen werden noch angestellt werden. (*Therap. Monatsh. durch Pharm. Centralh.*)

Ueber den Nachweis von Schwefel. — Im Laufe der qualitativen Analyse erhält man oft verschieden gefärbte Lösungsrückstände, die aus Schwefel bestehen, deren Identificirung jedoch stets Schwierigkeiten verursacht. Anstatt den Schwefel mit Königswasser zu oxydiren oder mit demselben die Verbrennungsprobe anzustellen oder ihn in Schwefelkohlenstoff zu lösen, soll man nach O. Rössler folgendermaassen verfahren: Die Flüssigkeit, die den Schwefel ausgeschieden enthält, wird so lange mit Salzsäure gekocht, bis sich der Schwefel zusammengeballt hat. Man filtrirt dann soviel als möglich ab, ohne den Schwefel auf das Filter zu bringen. Sodann trennt man noch durch Abgiessen die Flüssigkeit möglichst vom Niederschlag, giebt concentrirte Schwefelsäure hinzu und erwärmt. Hat man es mit Schwefel zu thun, so ballt sich dieser zusammen, schmilzt bei 111° und schwimmt gleich

Oeltropfen in der Schwefelsäure. Diese Tropfen bleiben nicht an den Wandungen des Cylinders haften. Bei länger fortgesetztem Kochen bildet sich hierbei etwas schweflige Säure. Auf diese Weise können die einzelnen Schwefelpartikelchen zu festen Tropfen vereinigt, erkannt und eventuell noch für eine spätere Untersuchung gewonnen werden.

Schwefelmetalle verhalten sich nicht so; sie lösen sich entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure auf, oder erst beim Erwärmen, oft auch erst nach langem Kochen. Die Metallsulfide der Schwefelammoniumgruppe lösen sich meist schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. Schwer lösen sich die Sulfide der Schwefelwasserstoffgruppe auf, z. B. Arsentrisulfid, Antimontrisulfid, Zinnbisulfid, Schwefelkupfer und Schwefelcadmium. Schwefelblei wird in unlösliches schwefelsaures Blei übergeführt und Schwefelquecksilber löst sich erst nach langem Kochen langsam unter Entwickelung von schwefliger Säure. Die höheren Sulfide verhalten sich hierbei wie die Superoxyde. Mit Schwefelsäure behandelt entwickeln die Superoxyde Sauerstoff und bilden ein Salz der niederen Reihe: die höheren Sulfide wie Arsenpentasulfid und Antimonpentasulfid scheiden Schwefel aus und verhalten sich dann wie die niederen Sulfide.

Unter allen Umständen hat man bei diesem Nachweis von Schwefel dafür zu sorgen, dass man die Probe stets mit einer Schwefelsäure macht, deren Siedepunkt höher liegt, als der Schmelzpunkt des Schwefels. Die unterste Grenze der hierzu tauglichen Schwefelsäure bildet eine Säure von 40 Proc. Schwefelsäureanhydrid, deren Siedepunkt bei 127° liegt. (*Pharm. Centralh.* 28, *403.*) *G. H.*

Vom Auslande.

Das Carotin gilt heute als normales und constantes Product pflanzlichen Lebens. Man findet es nach Arnaud stets in den Blättern der in voller Entwicklung begriffenen Gewächse, bei deren Färbung es eine wesentliche Rolle spielt. Man besitzt Methoden zur genauen quantitativen Bestimmung des Carotins. Man macerirt 20 g der im luftverdünnten Raum getrockneten Blätter mit 1 Liter Petroläther zehn Tage, lässt dann 100 ccm des filtrirten Auszugs in einer flachen Schale an der Luft verdunsten und nimmt den Rückstand in soviel Schwefelkohlenstoff auf, dass wieder genau 100 ccm resultiren. Diese Lösung ist um so intensiver roth gefärbt, je mehr Carotin vorhanden war. Der Grad dieser Färbung wird nun in einem besonders construirten Colorimeter durch Vergleich mit einer Carotinlösung von bekanntem Gehalt bestimmt und daraus die Carotinmenge berechnet. Die sonst so schwer zu beseitigenden Fettkörper stören bei dieser Bestimmungsweise durchaus nicht, da sie farblos sind und eine Wägung nicht stattfindet. Auf diese Weise wurden in 100 g trockner Blätter gefunden 79 mg Carotin bei Spinacia oleracea, 95 mg bei Urtica dioïca und 71 mg bei verschiedenen Gramineen, also durchschnittlich nahezu 0,1 Procent. (*Ac. d. sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 129.*)

Der Nachweis von Salpeter im Kaliumchlorat führt sich nach Jorissen leicht mittelst eines Verfahrens, welches sich auf die Reduction der Salpetersäure zu Salpetrigsäure durch nascirenden Wasserstoff und Constatirung der Anwesenheit letzterer Säure mit Hülfe des Griess'schen Reagenses, des Metadiamidobenzolchlorhydrates, gründet. Man schüttelt einige Gramme des verdächtigen Kaliumchlorates in einem Reagircylinder mit ungefähr 10 ccm Wasser, giesst nach kurzem Stehen von dem ungelöst gebliebenen Reste des Salzes ab, bringt zur Lösung 3 Tropfen concentrirter Essigsäure, ein Stückchen reines Zink und lässt 5 bis 10 Minuten ruhig stehen. Man entfernt hierauf das Zink, fügt einige Tropfen der verdünnten wässerigen Lösung des erwähnten Griess'schen Reagenses bei und schüttelt. War ursprünglich Nitrat vorhanden, so entsteht jetzt eine gelbe, immer dunkler werdende

Färbung, welche sich schon bei einem Gehalte von 1 Procent Salpeter im Kaliumchlorat bis zu einem dunkeln Braungelb steigert, so dass also schon sehr viel geringere Mengen des ersteren nach dem beschriebenen Verfahren mit Sicherheit nachgewiesen werden können und höchstens die Frage entstehen könnte, ob dasselbe angesichts der Möglichkeit des Vorkommens geringster Spuren Nitrat in dem zur Fabrikation des Chlorats verwendeten Kaliumcarbonat nicht allzu scharf sei. (*Journ. de Pharm. d'Anvers, 1887, Juill. p. 320.*)

Die Reinigung nicht trinkbaren Wassers lässt sich nach Riatti auf folgenden Grundlagen erzielen. Wenn man eine Lösung von Kalialaun mit einer äquivalenten Menge von Natronlauge versetzt, so geht unter allmählichem Verschwinden des ursprünglich entstandenen Niederschlages folgende Reaction vor sich: $3(SO^4)Al^2, SO^4K^2 + 8NaHO = 3SO^4Na^2 + SO^4K^2 + 4H^2O + Al^2O^4Na^2$. Letzteres Natronaluminat giebt nun, wenn es in Gestalt der in vorbezeichneter Weise gewonnenen Lösung zu einem durch seinen Gehalt an Chloriden, Sulfaten oder Carbonaten von Calcium, Magnesium oder Eisen untrinkbaren Wasser gebracht wird, Niederschläge der Aluminate der ebengenannten Metalle, während eine äquivalente Menge von Natrium als Carbonat, Sulfat oder Chlorid in das Wasser gelangt, Verbindungen, gegen welche bei den sehr kleinen hier in Betracht kommenden Mengen vom sanitären Standpunkte aus schwerwiegende Bedenken nicht erhoben werden können. Gleichzeitig aber werden etwa vorhandene organische, bez. organisirte Körper von dem Aluminatniederschlage mit niedergerissen, umhüllt, festgehalten und unschädlich gemacht. Der Verwendung dieser Methode im Grossen müsste natürlich eine genau quantitative Analyse des betreffenden Wassers vorausgehen, um hiernach ein für allemal die Grösse des erforderlichen Zusatzes der Lösung von Natronaluminat berechnen zu können. Schliessliche Filtration ist nicht zu umgehen. (*L'Orosi, 1887, Giugno, p. 189.*)

Ein Ersatz für das Gypsen der Weine wird von Hugounenq empfohlen. Derselbe weist zunächst auf die schweren Nachtheile für die Gesundheit hin, welche das in Frankreich und den südlichen Ländern so allgemein übliche Gypsen der Weine mit sich bringt, besonders dann, wenn die gestattete Maximalgrenze von 2 g Kaliumsulfat im Liter überschritten wird. Alles das, was man bei der Weinbehandlung durch den Gyps erreicht, soll nun der phosphorsaure Kalk auch leisten. Wird beim Keltern gefälltes Calciumphosphat zugesetzt, so klärt sich der Wein rasch und wird haltbar, ohne einen scharfen Geschmack anzunehmen oder erheblich an Säuregehalt zuzunehmen. Während endlich beim Gypsen der Wein an Phosphaten ärmer wird, steigt der Gehalt desselben an Phosphorsäure bei dem neuen Verfahren bis zu 0,27 g im Liter, so dass er also an Nährwerth gewinnt. Der Aschengehalt wird dadurch nicht in nennenswerthem Grade beeinflusst. Wenn sich diese neue Methode bewährt, so würde dadurch dem Unfug des seit Jahrzehnten bekämpften Gypsens erfolgreicher gesteuert werden, als durch alle gesetzlichen Schutzmaassregeln zusammengenommen. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 124.*).

Die Zuckerbildung aus Stärkemehl ist bekanntlich begleitet von der Entstehung verschiedener Dextrine, bezüglich derer es streitig ist, ob sie alle ein gleiches, oder jedes einzelne ein verschiedenes Drehungsvermögen besitzen. Die Schwierigkeit der Entscheidung lag hauptsächlich in der Unzulänglichkeit der Methoden zur vorherigen Entfernung aller Zuckerspuren. Effront beseitigte nun letztere glücklich durch die Milchsäuregährung und fand dann, dass die Erythrodextrine, das heisst die in der ersten Zeit der Diastasewirkung entstehenden sich mit Jodwasser färbenden, ferner die sich nicht damit färbenden, sowie die durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Stärkemehl entstandenen Dextrine sämmtlich genau dasselbe, durch $aj = +218^{0}$ ausgedrückte Drehungsvermögen besitzen, welches also genau

mit demjenigen der löslichen Stärke übereinstimmt. Dessenungeachtet ist das Molekulargewicht der bei der Diastasewirkung entstehenden Dextrinarten nicht gleich, denn die in verschiedenen Stadien jener Wirkung gesondert gewonnenen Dextrine liefern verschiedene Mengen von Maltose. Bei der Wirkung von verdünnter Schwefelsäure lassen sich solche Unterschiede des in verschiedenen Momenten gebildeten Dextrins nicht nachweisen. Im ersten Falle scheint also zunächst Molekülverkleinerung, im zweiten directe Hydratation stattzufinden. (*Mon. scient p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 86.*)

Ferro- und Ferricyanüre neuer Art sind von J. A. Müller dargestellt worden. Wurde die Mutterlauge von fabrikmässig hergestellten gelbem Blutlaugensalz unvollständig mit Eisenchlorid gefällt, so gab das Filtrat vom entstandenen Berlinerblau mit neuen Mengen Eisenchlorid einen violetten Niederschlag. Dieser wird mit einer zur völligen Zersetzung ungenügenden Menge von Kaliumcarbonat in heisser wässeriger Lösung behandelt und das Filtrat mit Kalilauge schwach alkalisch gemacht, worauf man dasselbe stark einengt und nach dem Erkalten mit einer reichlichen Menge Alkohol versetzt, wobei noch vorhandenes gewöhnliches Ferrocyankalium gefällt wird. Man filtrirt abermals, dampft das Filtrat zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in möglichst wenig Wasser auf und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung.

Hierbei krystallisirt in dünnen Blättchen oder Tafeln eine Verbindung von der Zusammensetzung $2FeK^3C^6N^5O + 7H^2O$, deren Lösung durch Chlorcadmium weiss, durch Kobaltnitrat pfirsichblüthroth, durch Kupfersulfat apfelgrün, durch Ferro-Ammoniumsulfat weiss, durch Ammoniummolybdat gelb gefällt, durch Eisenchlorid violett gefärbt wird. Unter Luftabschluss auf 400° erhitzt, entwickelt die Verbindung 8 Procent Kohlenoxd unter Bildung von Eisencyanür und gewöhnlichem Ferrocyankalium. Durch Behandlung mit Chlor in wässeriger Lösung liefert sie eine entsprechende Ferriverbindung. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 77.*)

Corozo oder vegetabilisches Elfenbein, die Samen von Phytelephas macrocarpa, wurde von Méhu untersucht. Der steinharte Kern dieser Samen wird beinahe ausschliesslich zur Fabrikation von Knöpfen verwendet. Ursprünglich weiss, wird diese Masse bei mehrtägigem Kochen mit Wasser, wahrscheinlich in Folge einer Oxydation der nach aussen dringenden Fettsubstanz gelblich und verliert nahezu 10 Procent an ihrem Gewicht. Man kann durch geeignete Behandlung diesem vegetabilischen Elfenbein Zucker, Albumin, Fett, Extractivstoffe entziehen. Drehspähne desselben mit Wasser macerirt machen letzteres milchig und es ist dieser Auszug direct gährungsfähig, wobei der Geruch auftretende flüchtige Fettsäuren verräth. Der erwähnte wässerige Auszug reagirt schwach alkalisch und muss daher, um das Albumin durch Erhitzen coaguliren zu können, zuvor schwach angesäuert werden. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Albumin reducirt Fehling'sche Kupferlösung und alkalische Wismuthlösung und liefert, mit Bierhefe versetzt, Weingeist, doch bleibt es wahrscheinlich, dass ursprünglich Rohrzucker vorhanden gewesen, aber durch irgend welche Einflüsse invertirt worden ist. Der ursprünglich über 1,5 Procent betragende Eiweissgehalt sinkt auf weniger als die Hälfte dieses Werthes, wenn die Drehspähne lange an der Luft gelegen haben. Das Oel der Droge ist in New-Orleans Handelsartikel geworden, liefert sehr schönes Glycerin und eine billige Seife. Dasselbe kann natürlich nicht gepresst, sondern muss mit Schwefelkohlenstoff oder Petroläther extrahirt werden. Die äussere Samenschale liefert eine Asche, welche 98 Procent Kieselsäure enthält und sich gut als Polirmittel eignet. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 5.*)

Anemone Pulsatilla verliert nach Végier ihren Werth als Arzneimittel beim Trocknen vollständig, leistet aber im frischen Zustand, zur Be-

reitung starker alkoholischer Tincturen (1 : 1) verwendet, gute Dienste bei katarrhalischem Fieber. Zur Herstellung der Tinctur kann sowohl die zerquetschte Wurzel als auch das Kraut benutzt werden und beträgt die Dosis im ersten Falle etwa halb so viel als im zweiten, wo man von einer Mischung aus 5 g Tinctur mit 95 g Syrup täglich zwei bis vier Löffel voll mit Wasser nehmen lässt. Trotz der Beimengung von Syrup ist der Geschmack dieses Medicaments ein sehr unangenehmer, während man bei Verwendung des wirksamen Princips der Pflanze, des Anemonins, mit diesem Uebelstande nicht zu kämpfen hat. Man giebt letzteres in Dosen von 0,01 g mit Zucker gemischt oder als Pillen zwei- bis viermal täglich. Das Anemonin scheidet sich aus dem auf Flaschen gefüllten durch Destillation gewonnenen Pulsatillawasser, welches dabei seinen ursprünglich so unangenehmen Geruch verliert, in weissen Krystallblättchen aus, welche durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden, nach der Formel $C^{15}H^{12}O^{6}$ zusammengesetzt sind, sich in Alkalien leicht und auch in Salzsäure ohne Zersetzung lösen, worauf die leichte Absorption im Magen beruhen dürfte. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 103.*)

Palo-Mabi oder **Red-root** ist der Handelsname der Rinde von Ceanothus reclinatus L'Herm. = Colubrina reclinata Brougn., einem zu den Rhamneen gehörenden, in Nordamerika und auf den Antillen einheimischen Strauch. Die Rinde kommt in etwa centimeterdicke braune Röhren gerollt vor, welche mit zahlreichen korkigen grauen Flecken übersät sind. Die Innenseite zeigt regelmässig angeordnete schmutzig gelbe Längsfurchen, der Querschnitt feine concentrische Linien. In den Parenchymzellen finden sich vielfach Krystalle von Calciumoxalat.

Die Rinde ist fast geruchlos, schmeckt anfänglich ausgesprochen bitter, dann aber nachhaltig süss wie Süssholz. An Wasser giebt sie Extractivstoff, Schleim und Eiweisskörper ab, der gelblichgrüne Auszug röthet stark Lackmus und schäumt beim Schütteln. Durch Schwefelsäure, sowie durch Aetzkali wird er farblos. Mit Alkohol erhält man eine stärker gefärbte Tinctur, welche mit Aetzkali einen orangefarbenen harzigen Niederschlag giebt, während die überstehende Flüssigkeit dabei einen ausgesprochenen Pfeffergeruch annimmt. Jener harzartige Körper scheint der Hauptträger der arzneilichen Wirkung zu sein, welche als eine gegen Dysenterie, Syphilis, sowie Athembeschwerden Dienste leistende gerühmt wird. Er löst sich leicht in Weingeist, Aether und verdünnten Säuren, kaum in Wasser. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 97.*)

Die Ausathmung von Kohlensäure kann nach den Untersuchungen von Hanriot und Richet in Bezug auf ihre Menge durch die willkürlichen Athembewegungen etwas modificirt werden, doch nur in bescheidenem Umfange. Wenn nämlich der Lungenventilation die möglichste Ausdehnung gegeben wird, so steigt die Kohlensäureabgabe für kurze Zeit über die Norm, bei thunlichster Einschränkung der Athmung sinkt sie darunter. Allein bald tritt wieder der normale Zustand, d. h. das Gleichgewicht zwischen Production und Abgabe der Kohlensäure ein. Damit wäre der Beweis geliefert, dass die Grösse der Kohlensäureproduction in der Hauptsache unabhängig ist von der Athmungsintensität, denn anderenfalls müsste eine Aenderung in der Kohlensäureabgabe durch Modification der Athmung dauernd herbeigeführt werden können, was aber nicht zutraf, da die Gesammtmenge der ausgeathmeten Kohlensäure in der Zeiteinheit bei allen über einige Minuten hinaus sich erstreckenden Experimenten die gleiche blieb. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 91.*)

Die Behandlung der Peronospora-Krankheit der Reben mit Kupfersulfat wurde von Pollacci zum Gegensande experimenteller Forschung gemacht. Die Ergebnisse derselben waren nach der wichtigsten Seite hin durchaus beruhigende in dem Sinne, als sich dabei heraussteltte, dass der

aus in gedachter Weise behandelten Trauben gewonnene Wein Kupfer nicht nur nicht in irgend nennenswerthem Umfang enthält, sondern auch nicht enthalten kann und zwar aus dem einfachen Grunde, weil Kaliumbitartrat und Kupfersulfat nicht neben einander in Lösung existiren können, sich vielmehr in Kaliumsulfat und unlösliches, sich krystallinisch abscheidendes Kupfertartrat umsetzen. Soweit diese Umsetzung nicht vollkommen schon im süssen Moste erfolgt ist, so vollendet sie sich während der Gährung und Alkoholbildung, so dass ein fertiger klarer Wein, selbst wenn dem Moste eine gewisse Menge Kupfersulfat zugesetzt war, völlig kupferfrei erscheint. Dessenungeachtet glaubt der Autor, dass man nach anderen Mitteln zur Bekämpfung der Peronospora-Krankheit suchen solle, weil die Behandlung mit Kupferpräparaten die Verfütterung der Trester für das Vieh bedenklich erscheinen lässt, die Weinsteinfabrikation beschränkt und in Folge der oben erwähnten Umsetzung dem Weine einen höheren Gehalt an Kaliumsulfat zuführt. (*L'Orosi, 1887, Luglio, p. 222.*) Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Beiträge zur Kenntniss des Drachenblutes von Hugo Lojander. Strassburg, Verlag von Karl Trübner, 1887.

Nachdem Verf. die überaus reiche Literatur, die über das Drachenblut vorliegt, übersichtlich zusammengestellt und in der Einleitung dargelegt, was man bisher unter dieser Bezeichnung verstanden, wie die Geschichte dieses Harzes sich bis in die vorchristliche Zeit verliert, giebt er Aufschluss über Abstammung und Vaterland desselben und die darauf bezüglichen Aufzeichnungen. Er bespricht zunächst das ostindische Drachenblut, als dessen Stammpflanze von den Botanikern zu Ende des 18. und Anfang des 19. Jahrhunderts — Linné, Willdenow, Lamarck, Kunth, Sprengel etc. — Calamus Rotang (C. Draco) bezeichnet wurde, bis Blume (1847) Daemonorops Draco Bl. — Palmae, Tribus Calameae — als solche feststellte und beschrieb. In gleich erschöpfender Weise wird dann das Drachenblut der Canarischen Inseln behandelt, die Stammpflanze, Dracaena Draco L. — Liliaceae — und deren Formen besprochen und dabei der durch rasches Wachsthum, mächtigen Umfang und hohes Alter bekannten Bäume gedacht. Von Dracaena schizantha Baker der Somaliküste und Dracaena Ombet Rotschy und Peyritsch, von Heuglin in Nubien entdeckt, die ebenfalls Drachenblut liefern sollen, dessen Ausfuhr aber gering, werden Diagnosen gegeben. Von grösserer Bedeutung in letzter Beziehung ist die Dracaena Cinnabari Balfour fil. auf der Insel Socotra, von der gleichfalls die Diagnose aufgeführt und über die Art und Weise des Einsammelns des Harzes, wie die verschiedenen Sorten berichtet wird. S. 49—71 behandelt die Chemie des Harzes. Zunächst wird eine Uebersicht der untersuchten Sorten gegeben und auf das abweichende Verhalten des Drachenblutes der Palmen und das der Dracaena-Arten gegen die verschiedenen Lösungsmittel hingewiesen und angeführt, welche Resultate die mit den verschiedenen Harzen ausgeführten Untersuchungen bisher ergeben haben. S. 57—71 berichtet dann Verf. über die Ergebnisse der Arbeiten, denen er socotranisches Harz von unzweifelhafter Aechtheit unterzog, von dem ihm ausreichende Mengen zur Verfügung standen. Nach Angabe der charakteristischen Eigenschaften, seines Verhaltens gegen die verschiedensten Lösungsmittel, der procentischen Zusammensetzung seiner Proben werden die mit denselben ausgeführten Operationen (trockne Destillation, Oxydation mit Salpetersäure, Schmelzung mit Kalium- und mit Natriumhydroxyd, Ver-

suche behufs Isolirung der Harze) eingehend erörtert und die erhaltenen Resultate übersichtlich hingestellt. Auf acht beigegebenen Tafeln finden sich Abbildungen von Daemonorops Draco Bl. und Dracaena Draco L., D. Ombet und Cinnabari nach Zeichnungen von Dr. Christ und Dr. Schweinfurth; auf Tafel IX sind die Farben zu den Bleifällungen der verschiedenen Drachenblutsorten dargestellt. Die Hauptaufgabe, die sich Verf. bei der Untersuchung gestellt, betraf den Vergleich zwischen dem von den Palmen stammenden Harze und dem von den Liliaceen, namentlich Dracaena Cinnabari gewonnenen.

Jena. *Bertram.*

Stoechiometrie, mit besonderer Berücksichtigung der deutschen Pharmakopöe sowie der maassanalytischen Untersuchungen der Arzneistoffe von Dr. Max Biechele. Eichstädt, Anton Stillkrauth. — Ein neues Buch des überaus thätigen Verfassers, dem die Pharmacie schon eine Reihe trefflicher Arbeiten verdankt. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass für den Pharmaceuten die Stoechiometrie heut nicht weniger wichtig ist, als früher. Denn wenn auch die Darstellung der chemischen Präparate im Laboratorium der deutschen Apotheken immer mehr abnimmt, so treten in der Prüfung der Arzneimittel, in der Maassanalyse und in vielen quantitativen Bestimmungen geforderter Stoffe neue Pflichten für den Apotheker in den Vordergrund, denen er ohne das Studium der Stöchiometrie rathlos gegenübersteht. Diese Erwägungen haben die Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit gegeben, und man kann dem Verfasser zugestehen, dass er die selbstgestellte Aufgabe mit Geschick und Umsicht gelöst hat. Das Werkchen zerfällt in zwei gesonderte, auch räumlich trennbare Theile, deren erster die Aufgaben und die zu ihrer Lösung nöthigen Hülfsmittel, und deren zweiter die Auflösungen vorstehender Aufgaben enthält. Der erste Theil behandelt in der Vorrede den Zweck und die Einrichtung des Buches, bespricht in der Einleitung die nothwendigen Begriffe von Atom-, Aequivalent- und Molekulargewicht, das Gesetz von der Erhaltung der Materie in Verbindung und Zersetzung, gelangt dann zu den chemischen Gleichungen, der Werthigkeit der Elemente und der Definition der Stöchiometrie. Den Abschnitt beendet die Anleitung zur Lösung der gegebenen Aufgaben, wobei auch besonderer Werth auf die Reduction der Gasvolumina von beliebiger Temperatur und beliebigem Druck auf Normaltemperatur und Normaldruck, oder von diesen auf gegebene Temperatur und gegebenen Druck gelegt wird. Es folgen Tabellen der Symbole, Atom-, Aequivalent- und Molekulargewichte, ferner von Formeln, Molekulargewichten und der procentischen Zusammensetzung einiger Verbindungen. Dann beginnt die „Sammlung von stöchiometrischen Aufgaben“. Die Anordnung des Stoffes geschieht einmal nach dem gewöhnlichen Trennungsmodus in Metalloïde, Metalle und organische Verbindungen. Bei jedem grösseren Abschnitte, z. B. bei jedem Elemente oder bei jeder organischen Säure findet man die Verbindungen und Derivate besprochen und zwar wird dabei erst der Darstellungsweise gedacht, dieselbe durch eine Formel ausgedrückt und die sich gegenseitig zersetzenden Gewichtsmengen berechnet. Anschliessend an die so gewonnenen Zahlen werden dann die Fragen gestellt, welche in ihrer Auswahl alle nur irgend denkbaren Gesichtspunkte erörtern, die maassanalytischen nicht ausgeschlossen. So leicht diese Gruppirung bei den anorganischen Körpern ist, um so schwieriger erscheint sie bei den organischen. Hier würde es unmöglich sein, manch' einen gesuchten Körper zu finden, wenn die uns interessirenden organischen Verbindungen so zahlreich wären wie die anorganischen. Es ist zum Beispiel kaum denkbar, Senföl (Rhodanallyl) zwischen salicylsaurem Natrium und schwefelsaurem Chinin zu suchen und doch lässt sich das dadurch wieder entschuldigen, dass verbindende Zwischenglieder fehlten. Immerhin gehörte diese Verbindung eher in die Gegend von Amyl. nitros., welches

selbst wieder hinter, nicht zwischen den Derivaten der Essigsäure hätte stehen müssen. Auch kann man ja über die Reihenfolge der Präparate verschiedener Meinung sein, was indessen ohne Belang ist, sobald ein Register zum Auffinden des Einzelnen behülflich ist. Dieses fehlt leider in der vorliegenden ersten Auflage, wird aber wohl sicher einer zweiten beigegeben werden. Der zweite, umfangreichere Theil giebt unter der Nummer der Aufgabe den Weg und das Resultat der Lösung an, bietet dem Lehrenden reiches Material zum Unterricht, und nimmt dem Lernenden die häufig vorhandene Scheu vor jeder stöchiometrischen Rechnung. Die Fülle des gebotenen Stoffes und die weise Auswahl des für den Pharmaceuten Wichtigen aus der Gesammtheit der chemischen Processe werden ihre guten Früchte auch auf dieser Seite unseres chemischen Studiums bringen und somit trägt das Buch auch sein gutes Theil zur vollkommneren und würdigen Gestaltung des pharmaceutischen Wissens bei. Deshalb wollen wir es freundlich willkommen heissen.

Pharmacieschule Greussen. *Vogtherr.*

Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Professor Dr. W. Förster u. s. w. — Erste Abtheilung, 51. Lieferung enthält: Handwörterbuch der Zoologie, Anthropologie und Ethnologie. Zwanzigste Lieferung. — Breslau, Eduard Trewendt, 1887. 128 S. in gr. 8°. —

Diese neue Lieferung des grossen Sammelwerkes reicht von „Lithodomus" bis „Magyaren" und bietet in bunter Abwechslung abermals eine Fülle von bald längeren Aufsätzen, bald kürzeren Notizen oder Hinweisen. Greifen wir aus den grösseren Beiträgen als besonders interessant beispielsweise folgende heraus: „Locomotionsorgane", „Luftröhre", „Lunge" von Dewitz, „Labyrinth" von v. Mojsisovics, „Lymphe", „Magensaft", „Magenverdauung" von Sussdorf, „Lucina" (Meermuschel) von E. von Martens, „Macropoden" von Klunzinger, „Lumbricidae" (Regenwürmer) von Weinland, „Lurchentwicklung", „Leibesformen-" und „Leibeshöhlenentwicklung" von Griesbach, „Logik" und „Luft" von G. Jäger, „Magyaren" und die wenig bekannten Stämme der „Loucheux", „Luchaze", „Luinas", „Luschai" von Fr. von Hellwald, „Löwenthor von Mykenae", die Höhle „Lombrive" und „Arpergla" bei Ludwigsburg von dem Archäologen Mehlis, u. s. w.

Zweite Abtheilung, 42. und 43. Lieferung, enthalten: Handwörterbuch der Chemie. Zweiundzwanzigste und dreiundzwanzigste Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1887. Je 128 S. in gr. 8°. — Inhalt: „Harze" (Schluss), „Heptylverbindungen", „Hexylverbindungen", „Homologie", „Horngewebe", „Hydrazine", „Imidoäther", „Imine", „Indigogruppe", „Indium", „Jod", „Iridium", „Isomerie". — Auch diese Aufsätze sind mit derselben erschöpfenden Gründlichkeit abgefasst, welche alle bisherigen Beiträge zu dem Handwörterbuch der Chemie in hervorragender Weise auszeichnet. Finden wir z. B. in dem Artikel „Indigogruppe" eine 77 Seiten umfassende chemische Monographie, welche zum Schluss noch die Gewinnung, Bestandtheile, Werthbestimmung des Indigos des Handels und selbst die Indigofärberei eingehend behandelt: so empfangen wir in dem Artikel „Horngewebe", auf nur zwei Seiten zusammengedrängt, Alles was über diese Stoffe bis heute chemisch erforscht ist und dazu eine interessante tabellarische Zusammenstellung der Analysen von 12 verschiedenen Horngeweben. Der für uns Pharmaceuten besonders interessante Artikel „Jod", gleichfalls sehr eingehend bearbeitet, ist mit Abbildungen geschmückt. — So rufen wir auch an dieser Stelle dem Fortschreiten dieses bedeutungsvollen Werkes ein herzliches „Glück auf" zu! — *A. Geheeb.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. October. 2

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 20. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 20.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

C. Bücherschau.

Ausgegeben den 31. October.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaction (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mittheilungen an die Archiv-Verwaltung (Med.-Ass. Pusch in Dessau) einzusenden.

Im Selbstverlage des Vereins. — In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.

Anzeigen.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 20. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Zum 104. Geburtstage von Johann Andreas Buchner.

Von L. A. Buchner.

Vorgetragen in der XVI. Generalversammlung des Deutschen Apothekervereins in München am 31. August 1887.

Es ist eine löbliche, besonders in der Neuzeit gepflegte Sitte, dass man den hundertjährigen Geburtstag verdienter Männer in besonderer Weise feiert. Die Natur der Menschen gestattet es nur in höchst seltenen Fällen, dass den Gefeierten ein so hohes Alter beschieden ist, dass man ihnen persönlich die Glückwünsche zum Geburts-Centenarium darbringen kann. Chevreul, der berühmte Pariser Chemiker, gehört zu diesen Glücklichen, denn der noch immer rüstige Greis konnte im vorigen Jahre sein hundertstes Geburtsfest frisch und gesund erleben. Aber die allermeisten Uebrigen sind lange vor dieser Feier aus dieser Welt geschieden und man pflegt dann in pietätvoller Weise sich der Verdienste der Verstorbenen zu erinnern und derselben bei Gelegenheit des Centenariums in Wort und Schrift rühmend zu gedenken, damit der Gegenwart das Gedächtniss an frühere Leistungen wach erhalten bleibe.

Auch die Pharmacie hat Männer von solcher Bedeutung aufzuweisen, dass sie wohl für würdig erachtet werden können, dass man das Centenarium ihrer Geburt wenigstens in Fachkreisen feierlich begehe. Unter diesen Männern nimmt aber Johann Andreas Buchner einen der ersten Plätze ein. Schon vor vier Jahren waren es 100 Jahre, dass dieser Mann geboren wurde, allein damals erinnerte sich ausser seinen Söhnen wohl Niemand dieses Begebnisses und an das, was der Verstorbene für die Pharmacie gethan hat. In jetziger Zeit voll Hast und Vorwärtsstreben gönnt man sich selten mehr die Musse, nach rückwärts zu blicken in die Vergangenheit und durch das Studium der Geschichte das Wirken unserer

Vorfahren kennen zu lernen, obwohl die Vergangenheit die nothwendige Grundlage für die Gegenwart bildet.

Die diesjährige General-Versammlung des deutschen Apotheker-Vereins bietet wohl die schönste Gelegenheit dar, das Versäumte nachzuholen und den 104. Geburtstag von Johann Andreas Buchner zu feiern in dieser hochansehnlichen Versammlung von Apothekern aus allen deutschen Gauen. Vielleicht finden sich noch einige darunter, welche Buchners unmittelbare Schüler waren; jedenfalls sind zahlreiche Söhne seiner Schüler zu Apothekern längst herangereift und betheiligen sich an dieser Versammlung.

Vom Comité zu einem Vortrag eingeladen, zögerte ich keinen Augenblick, dieser ehrenvollen Einladung nachzukommen, indem ich mir vornahm, das Leben und Wirken meines Vaters zu schildern, denn wer vermöchte dies besser zu thun als des Verstorbenen Sohn und Nachfolger im Amte, der dem Vater den grössten Theil des Lebens treu zur Seite gestanden und ihn bei seinen Arbeiten nach Kräften unterstützt hat.

Johann Andreas Buchner wurde am 6. April 1783 zu München als der Sohn schlichter Gärtnersleute geboren. Bei der einfachen, ungekünstelten Erziehung, die man ihm angedeihen liess, entwickelte er schon früh grosse Fähigkeiten. Nachdem er sich in der Elementarschule vor seinen Mitschülern ausgezeichnet und stets die ersten Preise errungen hatte, durfte er seiner Neigung zum klassischen Studium folgen und das Gymnasium betreten. Er absolvirte nicht nur dieses vollständig, sondern auch das Lyceum seiner Vaterstadt. Diese gründliche klassische Ausbildung kam ihm bei seinem künftigen Berufe als Lehrer und als Schriftsteller sehr zu statten. Die Klarheit, womit er seine Gedanken auszudrücken wusste, die Einfachheit und das Fliessende des Stiles zeichnen Buchners Schriften rühmlich vor manchen anderen, mit schwülstigem Stile geschriebenen pharmaceutischen Werken aus.

Die Liebe zur Pharmacie muss keine geringe gewesen sein, dass Buchner sich entschloss, anstatt die Universität zu betreten und dem elterlichen Wunsche gemäss Theologie zu studiren, in die Apotheke eines Landstädtchens als Lehrling einzutreten. Eine vorherrschende Neigung zu den Naturwissenschaften, aber auch verwandtschaftliche Verhältnisse bestimmten ihn im Jahre 1803 zu diesem Entschlusse; sein Lehrherr war zugleich sein Freund und Schwager, Apotheker Ostermaier zu Pfaffenhofen an der Ilm, welcher

später die Landgerichtsapotheke in der Au bei München und dann eine der ersten Apotheken Münchens, die Karmeliter-Apotheke erwarb.

Zur weiteren pharmaceutischen Ausbildung ging Buchner im Jahre 1805 nach Erfurt, wo damals das pharmaceutische Institut des berühmten Chemikers und Apothekers Johann Bartholomäus Trommsdorff, der sich durch seine pharmaceutischen Schriften einen weit verbreiteten Namen erworben hatte, im grössten Flor war. Trommsdorffs pharmaceutisches Institut wurde damals von jungen Pharmaceuten nicht nur Deutschlands, sondern auch des fernen Auslandes stark besucht und für die gründliche Ausbildung der Apotheker war dort besonders gut gesorgt, weil sie nicht nur Gelegenheit hatten, sich in der Apotheke und im Laboratorium Trommsdorffs praktisch fortzubilden, sondern auch für ihre theoretische Ausbildung durch den Besuch der naturwissenschaftlichen Vorlesungen an der zu Erfurt bis zum Jahre 1816 bestandenen Universität beste Gelegenheit gegeben war. Buchner zählte zu den hervorragenderen Schülern Trommsdorffs, mit dem er später die innigste Freundschaft anknüpfte. Auch in späteren Jahren erzählte er gern von seinem Aufenthalt in Erfurt; er musste dort auch Zeuge sein von der in wilder Unordnung erfolgten Flucht der von den Franzosen verfolgten Preussen durch diese Stadt nach der für Preussen leider so unglücklich ausgegangenen Schlacht bei Jena am 14. Oktober 1806.

Buchner verliess nach zweijährigem Aufenthalt Erfurt, an dessen Universität er 1807 den Grad eines Doctors der Philosophie erworben hatte, um wieder nach München zurückzukehren und die Pharmacie praktisch auszuüben. Schon im Jahre 1809 erhielt er die Stelle eines Oberapothekers bei der neu errichteten Central-Stiftungs-Apotheke für die Münchener öffentlichen Krankenanstalten, und als das grosse allgemeine Krankenhaus im Jahre 1813 baulich vollendet war, fiel ihm die Aufgabe zu, die unter seine Leitung kommende Apotheke daselbst einzurichten, eine Aufgabe, welche er mit dem ihm eigenen praktischen Geschick zur allgemeinen Zufriedenheit löste. Aber welcher Unterschied in der Einrichtung und im Betriebe einer grossen Apotheke von damals und jetzt! In der Mitte der geräumigen, mit marmornem Steinpflaster belegten Officin der genannten Krankenhaus-Apotheke war ein Receptirtisch aufgestellt, gross genug, dass an jeder der beiden Längsseiten drei

Receptarii bequem arbeiten konnten; in grossen Schubläden befanden sich die zahlreichen, damals gebräuchlichen Wurzeln und Kräuter, in langen Reihen standen auf den Repositorien die geräumigen Extractbüchsen, Syrupskrüge, Wasserflaschen und die übrigen Standgefässe mit reichlichem Inhalt. Im grossen gewölbten Laboratorium war, weil man damals den Gebrauch eines Dampfapparates noch nicht kannte, ausser den Windöfen ein grosser Herd, worauf über freiem Feuer die Decocte bereitet und die Extracte eingedampft wurden. Grosse Häfen voll Decoctum resolvens, Decoctum Althaeae u. a. waren da täglich für die Receptur zu bereiten. Eine grosse Destillirblase von verzinntem Kupfer diente zur Bereitung der aromatischen Wässer, Spiritus und ätherischen Oele; das Digestorium war reichlich besetzt mit Flaschen und Kolben mit den zu bereitenden Tincturen und Elixiren und in der Stosskammer waren ein Paar Stösser vollauf beschäftigt mit dem Schneiden und Stossen der vegetabilischen Arzneikörper, welche damals in der Therapie noch eine so grosse Rolle spielten. Nicht minder waren Wasserkeller, Materialkammer und Kräuterboden den damaligen Bedürfnissen entsprechend eingerichtet und mit Vorräthen reichlich versehen.

Der Betrieb in der Münchener Krankenhaus-Apotheke hat sich seitdem wie überall wesentlich geändert, aber aus Sparsamkeitsrücksichten ist die von Buchner geschaffene Einrichtung dieselbe geblieben mit Ausnahme derjenigen des Laboratoriums, wo der Feuerherd durch einen grossen, zweckmässigen Dampfapparat ersetzt worden ist und der Stosskammer, wo man wenig mehr Schneiden sieht und Stossen hört. Aber in der Officin trifft man dieselbe Einrichtung, die gleichen Gestelle mit denselben Schubläden und Standgefässen wie vor 74 Jahren und auf dem Kräuterboden die nämliche Zahl von Fässern für die Vegetabilien, nur mit dem Unterschied, dass die meisten dieser Gefässe leer sind und dass man das sogenannte Corpus chimicum durch Aufnahme neuer chemischer Präparate vergrössert hat.

Ungeachtet seines sehr strengen und schwierigen Dienstes wusste Buchner doch noch Zeit zu wissenschaftlichen Arbeiten zu erübrigen. Ausser zahlreichen chemischen Untersuchungen pathologischer und technischer Gegenstände unternahm er eine vergleichende Untersuchung der Meerzwiebeln mit Zwiebeln, welche damals unter dem Namen französischer Meerzwiebeln im Handel vorkamen. Mit dieser Arbeit eröffnete Doebereiner sein neues Jahrbuch der Pharmacie

(Berlin 1811). Eine spätere chemische Untersuchung der Chara hispida und Chara vulgaris wurde in den Denkschriften der kaiserl. Leopold.-Carolinischen deutschen Akademie der Naturforscher veröffentlicht; auch finden wir eine denkwürdige Abhandlung von ihm „über System und Kunstsprache der Chemie“ im XIII. Bande, S. 193 von Schweiggers Journal für Chemie und Physik.

Im Jahre 1814 wurde Buchner veranlasst, vor einem zahlreichen Kreise von Künstlern, Gelehrten und anderen Freunden der Wissenschaft einen Cursus der Experimentalchemie zu geben und denselben auch ein paar Jahre später zu wiederholen. Zu diesem Behufe liess er eine Skizze des Systemes, wonach er vortrug, unter dem Titel „Erster Entwurf eines Systemes der chemischen Wissenschaft und Kunst“ drucken. Als um dieselbe Zeit einige Apotheker Bayerns den Plan fassten, einen pharmaceutischen Verein zu gründen, wandte man sich zunächst an ihn, worauf er mit Berathung seines Freundes Gehlen die Satzungen des Vereins entwarf und nach erfolgter königlicher Genehmigung die Stelle eines Secretärs desselben übernahm, ein Ehrenamt, welches er bis zu seinem Abgang aus München im Jahre 1818 bekleidete. Dieser pharmaceutische Verein fühlte gleich bei seinem Entstehen das Bedürfniss eines gemeinschaftlichen öffentlichen Organes für wissenschaftliche und praktische Mittheilungen; Buchner erhielt also die Aufforderung zur Eröffnung einer pharmaceutischen Zeitschrift, welche um so erwünschter kam, als Doebereiners neues Jahrbuch nicht weiter fortgesetzt worden, auch das frühere Berlinische Jahrbuch der Pharmacie gänzlich ins Stocken gekommen war und ausser Trommsdorffs Journal, worin auch einige Mittheilungen von Buchner erschienen sind, sonst keine pharmaceutische Zeitschrift mehr in Deutschland existirte. Aus Gründen, welche in Buchners grosser Bescheidenheit zu suchen waren, glaubte er jedoch die Einladung, sich an die Spitze eines solchen Unternehmens zu stellen, ablehnen zu sollen. Gehlen, der vortreffliche Schüler Klaproths, im Jahre 1807 von Halle als Chemiker an die Münchener Akademie berufen, mit welchem Buchner im vertrautesten Verhältnisse und in täglichem Umgang lebte, entschloss sich daher, die zunächst vom pharmaceutischen Verein in Bayern gewünschte Zeitschrift unter seinem Namen und mit dem Titel „Repertorium für die Pharmacie“ im Jahre 1815 zu eröffnen. Aber leider schon wenige Wochen darauf musste der

Freund als Opfer eines wissenschaftlichen, aber unglücklich ausgefallenen Versuches, Arsenwasserstoff durch Erhitzen von Arsenik mit Aetzkali darzustellen, wobei die Retorte zersprang, in Folge des Einathmens der sich entwickelnden Dämpfe an Arsenvergiftung sterben und Buchner sah sich nun gezwungen, das Repertorium für die Pharmacie vom 3. Hefte anfangend allein fortzusetzen. Diese Zeitschrift, von Buchner mit historischen Rückblicken auf die Entwickelung und die Fortschritte der Chemie eröffnet, fand rasch eine so grosse Abnahme und Verbreitung, dass die ersten drei Bände neu aufgelegt werden mussten. Buchner redigirte diese Zeitschrift, nun überall als Buchners Repertorium bekannt, welche in einem Zeitraum von 36 Jahren auf in drei Reihen erschienene 110 Bände angewachsen ist, mit gewissenhafter Sorgfalt, wobei er von zahlreichen Mitarbeitern unterstützt wurde. Diese Zeitschrift war den wissenschaftlichen und den praktischen Interessen der Pharmacie in gleichem Maasse gewidmet. Hervorragende Gelehrte und erfahrene Praktiker benutzten das Repertorium zur Veröffentlichung ihrer Arbeiten. Besondere Aufmerksamkeit wurde auch den Leistungen des Auslandes auf pharmaceutischem Gebiete zugewendet; es wurde darauf gesehen, die wichtigeren derselben unabgekürzt in treuen Uebersetzungen und nicht in mageren Auszügen zur Kenntniss der Leser zu bringen. Buchners Repertorium ist eine köstliche Fundgrube für diejenigen, welche zu literarischen Arbeiten auf diesem Felde Quellenstudien machen wollen; die Geschichte der Pharmacie während dieses Zeitraumes von 36 Jahren ist darin enthalten.

Als in demselben Jahre 1815 der Generalsecretär der kgl. Akademie der Wissenschaften in München, Hr. von Schlichtegroll die Idee eines polytechnischen Vereins für Bayern ins Leben zu rufen beschloss, nahm Buchner sogleich den lebhaftesten Antheil an diesem Unternehmen, so dass er in Verbindung mit dem eben genannten Gelehrten, mit Hrn. Oberfinanzrath von Yelin, Hrn. Baurath Vorherr und Hrn. Kaufmann Zeller die erste polytechnische Gesellschaft in München bilden und die Statuten des Vereins in seiner Ausdehnung auf ganz Bayern entwerfen half. Nach erfolgter königlicher Genehmigung wurde Buchner auch vom Verwaltungs-Ausschusse des polytechnischen Vereins zum Secretär desselben gewählt und als solcher übernahm er die Redaction der Zeitschrift desselben, welche Anfangs unter dem Titel „Anzeiger für Kunst- und Gewerbfleiss im Königreiche Bayern“, vom Jahre 1818

aber anfangend als „Kunst- und Gewerbeblatt" herauskam. Auch in dieser Zeitschrift sind nicht nur die Jahresberichte und die Berichte über die Münchener Industrie-Ausstellungen, sondern auch viele andere Aufsätze bis zum genannten Jahre von Buchner verfasst.

Im Jahre 1817 wurde Buchner zum Assessor beim kgl. Medicinal-Comité und im Jahre 1818 zum Adjuncten der kgl. Akademie der Wissenschaften in München ernannt. In demselben Jahre erschien ausser einer von ihm besorgten Uebersetzung von Edw. Bancrofts neuem englischen Färbebuch nach der 2. Auflage seine Schrift „Würdigung der Pharmacie in staatswissenschaftlicher Beziehung nebst Vorschlägen zu ihrer Beförderung". Nürnberg bei Joh. Leonhard Schrag. Die H. H. Apotheker, welche dieses Büchlein gelesen haben, werden es mit einem erhabenen Gefühl aus der Hand gelegt haben, indem sie darin eine mit Begeisterung entworfene Schilderung ihres Standes mehr vom idealen Standpunkt als von dem der Wirklichkeit aus fanden und vernahmen, dass ausser dem Universitätslehrer wohl Niemand so sehr geeignet sei, naturwissenschaftliche Kenntnisse und Aufklärung im Volke zu verbreiten und zur Erhöhung des Kunst- und Gewerbefleisses und des Wohlstandes in einem Staate beizutragen, als eben der Apotheker vermöge seiner besonders naturwissenschaftlichen Bildung. Deshalb wird es als Pflicht der Regierungen erachtet, für die Ausbildung der Apotheker zu sorgen, welche Staatsdiener seien, wie die Beamten, indem sie kein freies Gewerbe ausüben, sondern als von der Regierung aufgestellte Bewahrer der Arzneimittel und Ausspender der Arzneien dem öffentlichen Staatswohle dienen. Es wird verlangt, dass die Apotheker Sitz und Stimme in den Medicinalcollegien für das Fach der Pharmacie haben, dass man sie hier auf höhere Posten zu Assessoren und Räthen befördere und dass man auch die Lehrstellen für Chemie und Naturgeschichte an den verschiedenen Schulen durch befähigte Apotheker besetze. Dem Vorschlag, die Apotheken zum Staatseigenthum zu machen und die Apotheker zu besolden, wird keineswegs das Wort gesprochen. Auch wohlgemeinte Vorschläge, um auch nicht bemittelte würdige Pharmaceuten in den Besitz einer Apotheke gelangen zu lassen, findet man in dieser inhaltreichen Schrift.

Der im genannten Jahre erfolgte Tod des Professors der Arzneimittellehre, Dr. Bertele, an der Universität Landshut brachte an

höchster Stelle die Frage zur Erwägung, ob es nicht gerathen sei, anstatt der Wiederbesetzung gedachter Lehrstelle eine Professur für Pharmacie an dieser Universität zu gründen und den pharmakodynamischen Theil der Materia medica dem Professor der Therapie zu überlassen? Diese Frage wurde im bejahenden Sinne entschieden, wobei besonders der Umstand maassgebend gewesen sein mag, dass die Pharmaceuten in Bayern schon lange gehalten waren, sich ihre höhere Ausbildung an der Universität anzueignen, und dass man an Buchner die geeignetste Persönlichkeit für die gedachte Professur hatte. Und so wurde dieser im Jahre 1818 vorerst zum ausserordentlichen Professor der Pharmacie und Toxikologie an der kgl. Ludwig-Maximilians-Universität in Landshut ernannt.

Zur Antrittsrede wurde die Trennung der Pharmacie von der Heilkunst zum Thema gewählt, ein Gegenstand, dessen Erörterung damals besonders angezeigt war, weil gerade um jene Zeit von einigen Aerzten gegen die Trennung agirt wurde, u. A. von Friedrich Hahnemann in einer Schrift: „De Medicamentorum confectione et exhibitione per pharmacopolas." Jenae 1818. In dieser später im Druck erschienenen Rede (Nürnberg 1819. In Commission bei J. L. Schrag) wird die von verschiedenen Seiten aufgeworfene Frage, ob jetzt die Heilkunst wohl der Apotheker entbehren könnte und ob nicht die Aerzte nach dem Beispiele der alten Griechen und Römer die Bereitung und Austheilung der Arzneien als ihr Recht und ihr Eigenthum wieder geltend machen und selbst ausüben sollten, ausführlich erörtert. Es wird gründlich untersucht, wo und wann und aus welchen Ursachen die Trennung begonnen hat, wie weit sie in den verschiedenen Epochen der Medicin fortgeschritten ist, und welche Folgen sie nach sich gezogen hat; ferner, in welchem Verhältniss die Pharmacie zur Heilkunst gegenwärtig steht und ob und in wie weit die Vereinigung beider bei dem jetzigen Zustand der Wissenschaft möglich und wünschenswerth sei. Es wird geschichtlich nachgewiesen, dass die Trennung der Pharmacie von der Heilkunst aus der erweiterten Naturkenntniss und den Fortschritten der Medicin von selbst hervorgegangen ist. Es wird ferner betont, dass durch ein gemeinschaftliches Zusammenwirken zwischen Arzt und Apotheker nur Gewinn für die Heilkunst hervorgehen kann. Der Arzt, welcher die zur Heilung der Krankheiten nöthigen Arzneimittel selbst bereiten zu müssen glaubt, wird mit einem Feldherrn verglichen, der, um den Feind

zu bekämpfen, seine Kraft im Waffenschmieden übt. Wer das Heil der Medicin in der Wiedervereinigug der Klinik mit der Pharmacie sucht, will, wie Buchner mit Recht sagt, Rückschritte thun; eine solche Forderung geschicht nicht, um das Beste der Wissenschaft, des Staates und der Menschheit zu fördern, sondern aus niedriger Habsucht.

Bald nachdem Buchner sein Lehramt angetreten hatte, suchte er nebenbei seine medicinischen Kenntnisse zu vervollkommnen, wozu er in seinen freien Stunden sich auf dem anatomischen Theater fleissig im Präpariren und Seciren übte und die nothwendigen Vorlesungen, sowie die Kliniken besuchte, um sich zur Erlangung des medicinischen Doctorgrades zu befähigen. Schon in München wurde der Grund zur medicinischen Ausbildung gelegt, weil Buchner als Oberapotheker der Spitäler auch bei den täglichen Krankenbesuchen anwesend sein musste, um die Ordinationen aufzunehmen, wobei er den klinischen Unterricht geniessen und auch chirurgischen Operationen und selbst Sectionen beiwohnen konnte, denn die Leichenkammer, in der auch die Sectionen vorgenommen wurden, bildete die Vorhalle zum Laboratorium der damaligen Centralapotheke. Dem Wunsche, Doctor der Medicin zu werden, kam die neugegründete kgl. preussische rheinische Universität zu Bonn in erfreulicher Weise entgegen, indem die medicinische Facultät dieser Universität, als sie am 14. August 1819 die erste Doctor-Promotion feierte, auch den Professor Buchner zu Landshut aus freiem Antriebe zum Doctor der Medicin und Pharmacie proclamirte. Ein Jahr darauf, 1820, unternahm er mit königlicher Unterstützung eine Reise nach Paris, um sich mit den dortigen naturwissenschaftlichen Museen, wo er sich besonders mit mineralogischen Studien beschäftigte, und medicinischen Anstalten vertraut zu machen.

Buchners Trachten ging dahin, dass die neue ausserordentliche Professur für Pharmacie bald zu einer ordentlichen erhoben werde und dass er Sitz und Stimme in der medicinischen Facultät erlange, denn er wollte die Pharmacie, wenn auch in der Ausübung getrennt von der Medicin, doch als einen Theil der letzteren und dazu in inniger Beziehung stehend betrachtet wissen, weshalb er als Lehrer der Pharmacie seinen Platz unter seinen medicinischen Collegen beanspruchte. Dieses Verlangen stiess wohl bei einigen älteren Mitgliedern der medicinischen Facultät auf Widerspruch, allein ein an Buchner ergangener ehrenvoller Ruf an die gross-

herzoglich Baden'sche Universität Freiburg an Ittners Stelle begünstigte die Erfüllung seines Wunsches, indem die kgl. bayrische Staatsregierung ihm, um ihn an Landshut zu fesseln, 1822 die ordentliche Professur der Pharmacie bei der medicinischen Facultät verlieh, was ihn bewog, den Ruf nach Freiburg auszuschlagen.

In Landshut hat Buchner, wie er uns öfter erzählte, die glücklichste Zeit seines Lebens zugebracht; denn frei von allen seine wissenschaftlichen Bestrebungen hemmenden Aemtern und Nebenverrichtungen konnte er an diesem freundlichen Musensitze nun ganz dem ihm so lieb gewordenen Lehramte und der Wissenschaft sich hingeben. Hier konnte er auch den Plan, ein grösseres pharmaceutisches Werk zu schaffen, wenigstens theilweise zur Ausführung bringen. Dieses mehrbändige, bei J. L. Schrag in Nürnberg verlegte Werk trägt den allgemeinen Titel „Vollständiger Inbegriff der Pharmacie in ihren Grundlehren und praktischen Theilen. Ein Handbuch für Aerzte und Apotheker". Der erste Band davon erschien 1821 unter dem Titel „Einleitung in die Pharmacie". Dieses Buch enthält eine Propädeutik, oder, wie man sonst sagt, eine Encyklopädie und Methodologie der Pharmacie. Der Anfänger wird hier nach analytischer Lehrmethode gleich von vorneherein mit dem ganzen Umfang der Pharmacie vertraut gemacht, er lernt die Geschichte und Literatur, die äussere Stellung und den Inhalt derselben, die ganze Einrichtung einer Apotheke in ihren verschiedenen Theilen und alle Verrichtungen des Apothekers, von der Einsammlung und Herbeischaffung der rohen Arzneistoffe und der Zubereitung der Arzneimittel zu den verschiedenen Präparaten und Arzneiformen überhaupt angefangen bis zu den Verrichtungen am Receptirtische, der Verwendung der Arzneistoffe zur Bereitung der Arzneien und der Ausspendung oder Dispensirung der letzteren, worin sich aller Inbegriff und aller Zweck der Pharmacie concentrirt, kennen. Diese Einleitung, welche die Verrichtungen des Apothekers in höchst verständlicher und anziehender Weise schildert und deren Lectüre bei manchem Anfänger die Lust zur Pharmacie erst recht erweckt hat, fand rasch eine so grosse Verbreitung, dass kaum nach dem Erscheinen der ersten sehr beträchtlichen Auflage zu einer zweiten unveränderten Auflage geschritten werden musste. Im Jahre 1827 erschien davon eine dritte vermehrte und verbesserte Auflage.

Dieser Einleitung in die Pharmacie liess Buchner 1822 sein Handbuch der Toxikologie folgen, wovon ebenfalls im Jahre 1827 eine vermehrte und verbesserte Auflage erschienen ist. Dieses auch sehr verbreitete Handbuch handelt nicht bloss die Wirkungen der Gifte, sondern auch deren chemische Ausmittlung ab. Dasselbe wurde von einem der ersten Pharmakologen Deutschlands ein klassisches Werk genannt.

Als dritten Band des Inbegriffes verfasste Buchner einen Grundriss der Physik. 1. Auflage 1825, 2. Auflage 1833. Dieses, die Grundlehren der Physik in leicht fasslicher Weise enthaltende Buch wurde von den Studirenden der Pharmacie und Medicin fleissig zum Studium der Physik zur Vorbereitung auf das Examen benutzt.

Hierauf wurde der in drei Bänden erschienene Grundriss der Chemie verfasst. I. Band 1826, 2. Auflage 1832, II. Band 1830, III. Band als Lehrbuch der analytischen Chemie und Stöchiometrie 1836. Letzteres Buch zeichnet sich durch grosse Originalität aus; es behandelt die analytische Chemie nicht streng nach der jetzt üblichen, von Heinrich Rose ersonnenen Schablone und nimmt auch auf die Phytochemie und Zoochemie in analytischer Beziehung Rücksicht.

Die Herausgabe der drei naturgeschichtlichen Theile zum Inbegriff der Pharmacie wurde auf Ersuchen Buchners von drei anderen Gelehrten besorgt. So bearbeitete den Grundriss der Botanik und Pflanzenphysiologie Dr. Kittel nach der 4. Originalausgabe von Achilles Richards in Paris verfasstem Grundrisse. 1. Auflage 1829, 2. vermehrte und verbesserte Auflage 1831. Der Grundriss der Zoologie wurde von Professor Dr. Goldfuss in Bonn, 1. Auflage 1826, 2. vermehrte und verbesserte Auflage 1834, und das Handbuch der Mineralogie von Professor Dr. Glocker in Breslau, 1. Auflage 1831, 2. umgearbeitete Auflage unter dem Titel „Grundriss der Mineralogie mit Einschluss der Geognosie und Petrefactenkunde“ 1839 verfasst. Noch fehlten vom Ganzen zwei wichtige Theile der speciellen praktischen Pharmacie, nämlich der die rohen Arzneikörper und der die chemisch-pharmaceutischen Präparate abhandelnde Theil, also die Pharmakognosie und die Pharmakochemie oder pharmaceutische Chemie, deren Bearbeitung sich Buchner vorbehalten hatte, wovon er aber durch Lehramts- und andere Verhältnisse leider abgehalten wurde und so musste denn dieses wohl

etwas zu gross angelegte Werk, welches bald an dem in ähnlicher Weise bearbeiteten, jedoch kürzer abgefassten Handbuch der Pharmacie von Geiger einen mächtigen Concurrenten bekam, unvollendet bleiben.

Schon in Landshut liess sich Buchner angelegen sein, die von ihm mit bedeutenden Opfern gegründete pharmakologische Sammlung trotz der Beschränktheit der ihm hiezu angewiesenen Geldmittel auf einen möglichst hohen Grad der Vollkommenheit zu bringen. Damals war das erst wenige Jahre vorher von Courtois in Paris entdeckte Jod oder Jodine, wie man es früher nannte, noch selten; in einem Briefe an Hofrath Dr. Vogel, den Nachfolger Gehlens in München, vom 23. April 1819 drückte er den Wunsch aus, etwas von dem neuen Element für die Sammlung zu besitzen; er wäre, wie er sich äusserte, zufrieden, wenn er nur ein Quentchen vom Jodine haben könnte.

Nachdem im Jahre 1823 der berühmte Chemiker und Mineralog J. N. Fuchs von Landshut nach München als Vorstand des mineralogischen Kabinetes des Staates berufen worden war, erhielt Buchner den Auftrag, ausser dem Lehramt der Pharmacie, Arzneiformellehre und Toxikologie auch dasjenige der theoretischen und Experimental-Chemie zu übernehmen, welcher Aufgabe er sich mit bestem Erfolg unterzog. An höherer Stelle wollte man über die Fähigkeit Buchners hierzu Bericht erstattet haben und der damit beauftragte kgl. Ministerial-Commissär glaubte am besten den gewünschten Aufschluss zu erhalten, indem er sich deshalb bei einem Zuhörer Buchners erkundigte. Als die Studentenschaft hievon Kenntniss erhielt, brachte sie noch am Abend desselben Tages, ohne hiezu die polizeiliche Erlaubniss eingeholt zu haben, dem geliebten Lehrer einen glänzenden Fackelzug, als deutliche Antwort auf die gestellte Frage.

Im Herbste des Jahres 1826 erfolgte die Verlegung der Universität von Landshut nach München und unter den dahin Berufenen befand sich auch Buchner. Es war vorauszusehen, dass die Universität in Bayerns Hauptstadt einen neuen Aufschwung nahm; auch die Zahl der Studirenden der Pharmacie, worunter zahlreiche Ausländer, erhob sich zu einer Höhe, welche sich, mit Ausnahme von Berlin, kaum an einer anderen deutschen Universität in einem pharmaceutischen Hörsaale wieder finden wird. Der Buchner zur Abhaltung seiner Vorlesungen angewiesene provisorische Hörsaal im

Gebäude der ehemaligen landärztlichen Schule erwies sich als viel zu klein, weshalb er durch Durchbrechung einer Wand vergrössert werden musste. Damals und noch lange nacher wurden die Vorlesungen über Pharmacie auch von Medicinern fleissig besucht, weil diese es als künftige Medicinalbeamte, welchen die Oberaufsicht über die Apotheken obliegt, für nothwendig hielten, sich wenigstens theoretische pharmaceutische Kenntnisse zu verschaffen. Dadurch, dass die Pharmaceuten ihre höhere Ausbildung an Universitäten erlangen, dass sie an der Seite der Mediciner die naturwissenschaftlichen Vorlesungen hören, dass beide nebeneinander im chemischen Laboratorium sich üben, dass sie miteinander die botanischen Excursionen machen, entwickelt sich zwischen beiden ein intimes Verhältniss gegenseitiger Achtung und Freundschaft, was auf beide Stände, auf den des Arztes und des Apothekers, welche im praktischen Leben zu gleichem Zwecke zusammenwirken müssen, nur einen vortheilhaften Einfluss haben kann. Daran, dass man dem Pharmaceuten gestatte, sich die höhere naturwissenschaftliche Ausbildung auch an technischen Hochschulen, an der Seite der künftigen Architekten, Ingenieurs oder Mechanikers anzueignen, dachte man früher nicht.

Sehr zu beklagen war es, dass man bei Verlegung der Universität nach München dem pharmaceutischen Institut keine passenden Lokalitäten, worin auch ein Laboratorium für den praktischen Unterricht Platz gehabt hätte, einzuräumen wusste, dass damit bis nach Erbauung eines Universitätsgebäudes gewartet werden musste. Dreimal musste bis dahin das Lokal für die pharmaceutischen Vorlesungen gewechselt werden. Nachdem die ersten hiezu bestimmten Lokalitäten für die Gebäranstalt bestimmt worden waren, musste ein ehemaliger Tanzsaal hiezu gemiethet werden, und als dieser durch Kauf in andere Hände überging, mussten rasch andere Räume aufgesucht werden, welche sich glücklicher Weise in dem ehemaligen griechischen Institut fanden. Bei dem Mangel eines pharmaceutischen Laboratoriums entschloss sich Buchner zu dem grossen Opfer, auf eigene Kosten ein Laboratorium herzustellen, worin, um die Auslagen einigermaassen zu decken, die pharmaceutisch-chemischen Präparate für den praktischen Unterricht im grösseren Maassstabe dargestellt und an die Apotheker zu billigen Preisen abgegeben wurden, und wo sich die studirenden Pharmaceuten auch in der chemischen Analyse üben konnten. In dem bei diesem Laboratorium befindlichen Wohnhause Buchners wurden immer vier beson-

ders empfohlene Pharmaceuten in die Wohnung genommen, auch hielt daselbst der Verein studirender Pharmaceuten, dessen Ehrenvorstand Buchner war, seine Versammlungen zu wissenschaftlichen Vorträgen.

Endlich im Jahre 1840 konnten das neue Universitätsgebäude und damit auch die daselbst für das pharmaceutische Institut bestimmten Räume bezogen werden, wodurch Buchners lange gehegter Wunsch, neben einem grossen schönen Hörsaal und den Räumen zur Aufstellung der Sammlungen auch ein geräumiges Laboratorium zur Verfügung zu haben, erfüllt wurde.

Buchner pflegte seine Vorlesungen über Pharmacie während des Wintersemesters in zwei aufeinander folgenden Stunden wöchentlich fünfmal zu halten. In der ersten Stunde wurde nach einer den Begriff der Pharmacie und deren Verhältniss zu den Naturwissenschaften und der Medicin insbesondere entwickelnden Einleitung der chemische Theil, also die pharmaceutische Chemie abgehandelt. In der zweiten Stunde wurde zuerst, während der ersten Wochen der allgemeine Theil der Pharmacie oder die Propädeutik und dann der pharmakognostische Theil, die Pharmakographie vorgetragen, wobei an die einzelnen Arzneikörper sogleich die sog. galenischen Präparate, welche aus jenen bereitet werden, angereiht wurden. Auf diese Weise wurde den Zuhörern die ganze Pharmacie, soweit sie im akademischen Vortrage gelehrt werden kann, vorgeführt — eine Methode, welche auch Redner für seine Vorträge über Pharmacie beibehalten hat. An einigen Universitäten ist dies nicht der Fall; manche Lehrer der Pharmacie begnügen sich, unter diesem Titel nur die pharmaceutische Chemie, also ein Bruchstück der Pharmacie zu geben und überlassen die Pharmakognosie dem Professor der Botanik zu lehren, wobei gewöhnlich nur die Arzneikörper des Pflanzenreiches abgehandelt werden. Im Sommersemester trug Buchner die Toxikologie und gerichtliche Chemie vor; den Medicinern hielt er wiederholt Vorlesungen über Arzneimittellehre mit besonderem Erfolg, auch gab er für dieselben ein Practicum über pharmaceutische Dispensirkunst und im pharmaceutischen Laboratorium war seinen Schülern reichliche Gelegenheit gegeben, sich in der Darstellung chemischer Präparate und in der Vornahme chemischer Untersuchungen zu üben. Buchner hatte keinen besonders fliessenden Vortrag, denn er war kein Redner, allein bei der Gediegenheit des Inhaltes vermochten

seine Vorlesungen doch die Aufmerksamkeit der Zuhörer zu fesseln. Buchners zahlreiche Schüler haben sich nicht nur über ganz Deutschland, sondern auch über das Ausland, namentlich Russland, die Donauländer und die Schweiz verbreitet. Die meisten derselben sind tüchtige Apotheker geworden; viele davon haben sich der Industrie und dem Lehrfach zugewendet und von den letzteren haben sich manche zu Professoren an höheren Lehranstalten emporgeschwungen, wie Leo zum Professor der Chemie und Director der polytechnischen Schule in Augsburg, Kaiser zum Professor der Chemie und Technologie zuerst an der polytechnischen Schule und dann an der Universität in München, Herberger zum Professor der Technologie an der Universität Würzburg, Landerer, der griechische Hofapotheker, zum Professor der Chemie und Pharmacie an der Universität in Athen, Schnizlein zum Professor der Botanik an der Universität in Erlangen, Doebner zum Professor der Chemie und Naturgeschichte an der kgl. Forstschule in Aschaffenburg, Lintner zum Professor der Chemie und Technologie und zugleich Director der kgl. landwirthschaftlichen Centralschule in Weihenstephan, nicht zu sprechen vom Redner. Wittstein, einer seiner Hauptschüler, war Buchners langjähriger Präparator und Assistent.

Buchners Einzelforschungen und Arbeiten auf den Gebieten der Chemie, der Pharmacie und der Pharmakologie sind grösstentheils in seinem Repertorium für Pharmacie veröffentlicht. Dieselben sind zu zahlreich, um sie hier alle namhaft machen zu können; es seien davon nur einige wenige hervorgehoben: Zu den Untersuchungen während seines Aufenthaltes in Landshut gehört diejenige des Bergöles von Tegernsee, St. Quirinusöl genannt. Dabei wurde der darin aufgelöste und in der Kälte sich ausscheidende feste Bestandtheil isolirt und unter dem Namen Bergfett genau beschrieben. Mehrere Jahre nachher wurde die Identität dieses Bergfettes mit dem von Reichenbach viel später bei seinen Untersuchungen des Theeres erhaltenen und von ihm Paraffin genannten Kohlenwasserstoffe nachgewiesen. Buchner war aber der erste, welcher diesen Stoff als einen Bestandtheil eines Steinöles erkannt hat. Auch eine ausführliche Untersuchung des Moschus und eine Arbeit über die chemische Constitution des Mineralkermes und Goldschwefels gehören zu den Landshuter Arbeiten. Von den in München ausgeführten Untersuchungen muss diejenige über die Weidenrinde vom Jahre 1828 hervorgehoben werden. Nachdem er aus dem wässe-

rigen Auszug durch essigsaures Blei die Gerbsäure und den Farbstoff ausgefällt und den Bleiüberschuss mit Schwefelwasserstoff daraus entfernt hatte, erhielt er durch Abdampfen ein gelbliches Extract, welches mit vielen nadelförmigen Krystallen von sehr intensiv bitterem Geschmack untermengt war, die von Wasser, Alkohol und Säuren aufgelöst wurden. Er nannte diesen bitteren Bestandtheil der Weide Salicin und somit muss Buchner als der eigentliche Entdecker dieses von Piria als erstes Glykosid erkannten Bitterstoffes, welcher in den Händen dieses ausgezeichneten italienischen Chemikers der Ausgangspunkt zur Darstellung so interessanter Zersetzungsproducte: des Saligenins und Saliretins, der später mit dem ätherischen Oel der Blüthen der Spiraea Ulmaria als identisch erkannten salicyligen Säure (Salicylwasserstoff), der Salicylsäure, des Helicins u. a. wurde, erklärt werden. Leider gestatteten ihm damals die vielen amtlichen Arbeiten nicht, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen; ein Jahr später gelang es Apotheker Leroux zu Vitry le Français ebenfalls, den Bitterstoff der Weidenrinde im krystallisirten Zustande zu erhalten und da er diesen in grösserer Menge und rein darstellte und seine Eigenschaften in einem der Pariser Akademie der Wissenschaften eingeschickten Aufsatz näher beschrieb, so wird in den meisten chemischen Werken nicht Buchner, sondern Leroux als der Entdecker des Salicins genannt. Dagegen bleibt ersterem die Entdeckung des Berberins, dieses schönen, später als Alkaloïd erkannten, in gelben seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Bitterstoffes in der Wurzelrinde und im Holze von Berberis vulgaris unbestritten. Dieser Stoff wurde später besonders interessant durch die Erkenntniss seines Vorkommens in mehreren anderen Pflanzen verschiedener Familien. Besonderer Erwähnung verdient auch seine Untersuchung des Lactucariums und seine jetzt allgemein befolgte Empfehlung, dasselbe aus Lactuca virosa zu gewinnen, ferner die Untersuchung der Producte der Destillation des Schweinefettes mit besonderer Rücksicht auf den hiebei auftretenden, jetzt als Acroleïn bekannten scharfen Stoff, dann die zu interessanten Ergebnissen geführten Versuche über einige Verbindungen des Goldes, wobei er von der Ansicht ausging, dass, gleichwie Kohlenstoff und Wasserstoff zusammen gleichsam ein Doppelelement bilden, welches sich gegen Sauerstoff und andere elektronegative Elemente wie ein einfaches Radical verhält, so auch das Gold mit Zinn im Goldpurpur und mit anderen Metallen

als Doppelmetall auftreten dürfte, welches sich wie ein einfaches Metall mit Sauerstoff etc. zu verbinden im Stande wäre.

Die letzte ausserordentliche Thätigkeit entwickelte Buchner als Mitglied und zuletzt als Vorstand der Commission, welche von Sr. Majestät dem König im Jahre 1849 zur Herausgabe einer neuen Pharmakopöe für das Königreich Bayern niedergesetzt wurde. Aber es war ihm nicht mehr gegönnt, die Beendigung dieses Werkes, welches ihm so sehr auf dem Herzen lag und worauf er so viele Mühe verwendet hatte, zu erleben. Auch eine neue Reihe seiner Zeitschrift hatte er am Ende seines Lebens unter dem Titel „Neues Repertorium für Pharmacie" herauszugeben begonnen, allein er konnte davon nur mehr das Erscheinen der ersten Hefte besorgen; die weitere Redaction dieser Zeitschrift wurde dann vom Redner übernommen und 25 Jahre lang fortgeführt.

Buchners Wirken und Verdienste blieben nicht ohne Anerkennung. Er bekleidete mehrmals das Amt eines Decanes der medicinischen Facultät und war einigemal in den Senat der Universität gewählt. Für das Studienjahr 1842/43 erwählten ihn die Collegen zum Rector magnificus. Seine Antrittsrede „Ueber das Universitätsleben" muss in Form und Inhalt ein rhetorisches Meisterstück genannt werden. Von der kgl. bayrischen Akademie der Wissenschaften wurde er 1827 zum ausserordentlichen und 1844 zum ordentlichen Mitglied gewählt und zahlreiche auswärtige Akademien und andere gelehrte Gesellschaften beehrten ihn mit der Zusendung von Diplomen. Im Jahre 1848 wurde ihm von Sr. Majestät dem König das Ritterkreuz I. Classe des Verdienstordens vom hl. Michael verliehen. Als Buchner im Herbste 1843 eine Reise nach Wien unternahm, begrüssten ihn bereits an Bord des Dampfschiffes die gesammten Apotheker der Kaiserstadt und machten ihm jeden Tag seines Aufenthaltes in Wien zu einem glänzenden Feste. Auch bei den Versammlungen deutscher Naturforscher und Aerzte, die er gern besuchte, war er der Gegenstand zahlreicher Verehrung. Die grösste Genugthuung empfand er aber in der grossen Liebe, mit welcher seine Schüler, die ihn ihren Vater zu nennen pflegten, an ihm hingen und welche er bei seinem bescheidenen, liebevollen Wesen, bei der Milde, womit er die Fehler und Schwächen Anderer beurtheilte, so reichlich verdient hat. Uebrigens lebte er, vom grossstädtischen Treiben zurückgezogen, unbeirrt sowohl von seinen Erfolgen als auch von mancher Ungerechtigkeit und Rücksichtslosigkeit

Anderer gegen ihn, ganz für seine Wissenschaft, sein Lehramt, seine Familie und seine Freunde.

Buchner hat kein besonders hohes Alter erreicht. Seine rastlose Thätigkeit, der beständige Drang zur Arbeit schwächten seine nicht sehr kräftige Gesundheit; am 6. Juni 1852 unterlag er einem chronischen Leiden im 70. Lebensjahre.

Buchners Verdienste um die Pharmacie können in wenige Worte zusammengefasst werden. Er hat, wie Pettenkofer an dessen Grabe so trefflich aussprach, die Idee verfolgt, das Apothekergewerbe durch strenge Wissenschaftlichkeit in seinen Grundlagen zu adeln. Die geistige Hebung des Apothekerstandes lag ihm am Herzen; der Verwirklichung dieser Idee hat er seine Gesundheit, sein Leben geopfert. Und wenn einmal die Geschichte der Pharmacie in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts geschrieben wird, so wird darin der Name Johann Andreas Buchner an erster Stelle genannt werden.

Ueber die quantitative Bestimmung des Eisens in allen gebräuchlichen Eisenpräparaten auf jodometrischem Wege.

Von Dr. C. Schacht.

Ueber ein abgekürztes Verfahren der quantitativen Bestimmung des Eisens im Ferrum carbonicum saccharatum und im Ferrum oxydatum saccharatum solubile auf jodometrischem Wege habe ich in unserer Section auf der 59. Naturforscher-Versammluug eine kurze Mittheilung gemacht, nachdem fast gleichzeitig E. Mylius in Leipzig (Ph. C. 1886, 290/1) und W. Stromeyer jun. in Hannover (Archiv 1886, 542/6) ihre Arbeiten über die Eisenbestimmungen im Ferrum carbonicum saccharatum und im Ferrum oxydatum saccharatum solubile und über die maassanalytische Bestimmung des Eisens in denselben Verbindungen veröffentlicht hatten. Während Mylius eine Aschenbestimmung behufs Feststellung des Eisengehaltes für genügend hält, fällt Stromeyer das Eisensaccharat durch Kochsalz aus und bestimmt das Eisen nach seiner Ueberführung in Eisenchlorid auf jodometrischem Wege. Durch Veraschung kann weder der Eisengehalt des Ferrum carb. sacch. noch das Ferrum oxydat. sacch. solubile bestimmt werden. Man erhält stets zu hohe Werthe, indem

dem restirenden Oxyd Eisenwerthe entsprechen, welche auf jodometrischem Wege nicht erreicht werden. Ich erhielt bei der Eisenbestimmung des Eisenzuckers nach Mylius 4,45 Proc. Eisenoxyd oder 3,11 Proc. Eisen. Ersteres jodometrisch bestimmt, gab nur 2,80 Proc. Eisen. Beim Ferrum carbonic. saccharat. erhielt ich nach Mylius 9,27 Proc. Eisen, auf jodometrischem Wege nur 9,07 Proc. Das Verfahren von Stromeyer jun. erfordert diverse Manipulationen, wie Abfiltriren des Niederschlages, Auswaschen des Filters und vermeidet auch nicht, wenigstens nicht bei der Eisenbestimmung im Ferrum carbonic. saccharatum, eine der Fehlerquellen, die als Ursache der Nichtübereinstimmung der nach Vorschrift der Ph. Germ. II. erhaltenen Resultate angeführt wird, indem das in dem betreffenden Filtrate enthaltene Eisenchlorür durch Erhitzen mit etwas Kaliumchlorat oxydirt wird und diese Oxydation eine vollständige Verjagung des überschüssigen Chlors nothwendig macht.

Das abgekürzte Verfahren bei der Bestimmung des Eisens im Ferrum oxydatum saccharat. solubile besteht darin, dass dieselbe nach erfolgter Abwägung des Eisensaccharates in demselben Gefässe, am besten in einem mit gutschliessendem Glasstöpsel versehenen Glaskölbchen, zu Ende geführt wird. Auf 1 g Eisensaccharat bringt man 5 ccm reine Salzsäure von 1,12, lässt das Gemisch 10 Minuten lang stehen, fügt 50 ccm Wasser und 0,5 Jodkalium hinzu, lässt eine Stunde in der Wärme stehen und titrirt das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung. Es wurden 5 ccm, 5 ccm und 4,9 ccm verbraucht, also 2,8 Proc., 2,8 Proc. und 2,74 Proc. Eisen gefunden. Handelt es sich um die Eisenbestimmung im Ferrum carbonic. saccharat., so wägt man ca. 0,5 ab, bringt dasselbe in ein mit Glasstöpsel versehenes Glaskölbchen, fügt 5 ccm verdünnter Schwefelsäure hinzu und erwärmt dasselbe in einem Wasserbade so lange, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Je älter das Präparat ist, um so langsamer löst sich dasselbe. Nach dem Erkalten der klaren Lösung setzt man volumetrische Kaliumpermanganatlösung bis zur vorübergehend bleibenden Röthung hinzu, darauf 1 g Jodkalium und titrirt nach einstündigem Stehen in der Wärme mit $^1/_{10}$-Natriumthiosulfat das ausgeschiedene Jod. 0,5 gaben 0,0518 g, also 10,3 Proc. Eisen. Von einem anderen Präparate gaben 0,5 g nur 0,0442 g, also 8,84 Proc. Eisen. Nach diesem abgekürzten Verfahren habe ich in folgenden Eisenpräparaten die Eisenbestimmung ausgeführt.

Ferrum lacticum.

1,0500 g = 0,20272 g (36,2 ccm × 0,0056) = 19,3 Proc. Fe.

Liquor Ferri acetici.

3,6690 g = 0,1624 g (29 ccm × 0,0056) = 4,42 Proc. Fe.

Man erhielt eine glatte Reaction, wenn man das verdünnte Präparat mit Salzsäure bis zum Sieden erhitzt.

Liquor Ferri oxychlorati.

a. 2,4840 g = 0,09408 g (16,8 ccm × 0,0056) = 3,78 Proc. Fe.
b. 3,1450 g = 0,11704 g (20,9 ccm × 0,0056) = 3,72 Proc. Fe.

Man verfährt ebenso wie Liquor Ferri acetici.

Liquor Ferri sesquichlorati.

a. 2,5185 g = 0,25256 g (45,1 ccm × 0,0056) = 10,03 Proc. Fe.
b. 2,1340 g = 0,21784 g (38,9 ccm × 0,0056) = 10,20 Proc. Fe.

Liquor Ferri sulfurici oxydati.

a. 2,0699 g = 0,21392 g (38,2 ccm × 0,0056) = 10,33 Proc. Fe.
b. 2,8275 g = 0,28728 g (51,3 ccm × 0,0056) = 10,16 Proc. Fe.

Man erhitzt das Präparat mit Salzsäure bis zum Sieden.

Tinctura Ferri chlorat. aeth.

im Wasserbade mit Salzsäure erwärmt, bis Aether und Alkohol verdampft sind, darauf mit Permanganatlösung versetzt etc.

a. 8,800 g = 0,10136 g (18,1 ccm × 0,0056) = 1,15 Proc. Fe.
b. 10,805 = 0,13776 g (24,6 ccm × 0,0056) = 1,27 Proc. Fe.

Tinctura Ferri acet. aeth.

mit Salzsäure versetzt und so lange gekocht, bis der Essigäther und der Alkohol verdampft sind, darauf mit Wasser verdünnt etc.

a. 4,6260 g = 0,18256 g (32,6 ccm × 0,0056) = 3,94 Proc. Fe.
b. 4,4070 g = 0,16464 g (29,4 ccm × 0,0056) = 3,74 Proc. Fe.

Tinctura Ferri chlorati.

In 100 ($FeCl^2 + 20$ Proc. H^2O) sind 35,55 Fe enthalten, in 25 also 8,8875 Fe.

In 251 der Tinctur sind 25 ($FeCl^2 + 20$ Proc. H^2O), also 8,8875 oder 3,54 Proc. Fe.

a. 5,740 g = 0,21056 g (37,6 ccm × 0,0056) = 3,66 Proc. Fe.
b. 4,1040 g = 0,1456 g (26 ccm × 0,0056) = 3,54 Proc. Fe.

Ammonium chloratum ferratum.

a. 1,3240 g = 0,03584 g (6,4 ccm × 0,0056) = 2,71 Proc. Fe.
b. 1,4680 g = 0,04368 g (7,2 ccm × 0,0056) = 2,98 Proc. Fe.

Ferrum jodatum saccharatum.

a. 1,1420 g = 0,03808 g (6,8 ccm × 0,0056) = 18,49 Proc. FeJ^2.

b. 1,5820 g = 0,05264 g (9,4 ccm × 0,0056) = 18,38 Proc. FeJ^2.

Ferrum sulfuricum.

Man nimmt nicht mehr als 0,5 g zur Eisenbestimmung. Auch thut man gut, stets dieselben Mengen verdünnter Schwefelsäure und Wasser zu nehmen. Das überschüssig zugesetzte Permanganat entfernt man durch Zusatz von etwas Oxalsäurelösung.

0,4960 g gaben 0,09912 g (17,7 ccm × 0,0056)

278 : 56 = 0,4960 : 0,09991

0,09991 : 0,09912 = 100 : 99,2 Proc. Fe.

Ferrum pulveratum.

a. 0,1070 g = 0,10304 g (18,4 ccm × 0,0056) = 96,3 Proc. Fe.

b. 0,1070 g = 0,1036 g (18,5 ccm × 0,0056) = 96,8 Proc. Fe.

c. 0,1005 g = 0,09688 g (17,3 ccm × 0,0056) = 96,4 Proc. Fe.

Ferrum reductum.

Man thut gut, nicht mehr als 0,1 g des Präparates, 5—10 ccm verdünnte Schwefelsäure, 1 g Jodkalium zu nehmen.

a. 0,1 g = 0,09408 g = 94,08 Proc. Fe.

b. 0,1 g = 0,09408 g = 94,08 Proc. Fe.

c. 0,1015 g = 0,09405 g = 94,05 Proc. Fe.

d. 0,1135 g = 0,09424 g = 94,24 Proc. Fe.

Von einem andern Präparate wurden 2,0210 g in Salzsäure gelöst und auf 500 ccm aufgefüllt. 25 ccm = 0,10105.

a. 17,55 ccm = 0,09828 g = 97,26 Proc. Fe.

b. 17,6 ccm = 0,09856 g = 97,53 Proc. Fe.

Ausserdem habe ich in folgenden Eisenpräparaten das Eisen auf jodometrischem Wege bestimmt, nachdem ich dasselbe durch Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat in Eisenchlorid übergeführt hatte.

Ferrum pyrophosphoricum cum Ammonio citrico.

a. 0,5670 g = 0,08624 g (15,4 ccm × 0,0056) = 15,21 Proc. Fe.

b. 0,5120 g = 0,07896 g (14,1 ccm × 0,0056) = 15,42 Proc. Fe.

Ferrum phosphoricum oxydulatum.

a. 0,5100 g = 0,17304 g (30,9 ccm × 0,0056) = 33,93 Proc. Fe.

b. 0,5510 g = 0,18984 g (33,9 ccm × 0,0056) = 34,4 Proc. Fe.

Ferrum citricum oxydatum.

a. 0,8500 g = 0,17640 g (31,5 ccm × 0,0056) = 20,75 Proc. Fe.
b. 0,5735 g = 0,12096 g (21,6 ccm × 0,0056) = 21,06 Proc. Fe.

Ferrum citricum ammoniatum.

a. 0,8580 g = 0,13160 g (23,5 ccm × 0,0056) = 15,33 Proc. Fe.
b. 0,8490 g = 0,13328 g (23,8 ccm × 0,0056) = 15,68 Proc. Fe.

Ferrum peptonatum.

Verascht und mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelt.

a. 0,6120 g = 0,04032 g (7,2 ccm × 0,0056) = 6,58 Proc. Fe.
b. 0,6355 g = 0,03976 g (7,1 ccm × 0,0056) = 6,25 Proc. Fe.
c. 0,6500 g = 0,04144 g (7,4 ccm × 0,0056) = 6,38 Proc. Fe.

Ferrum albuminatum liquidum.

Verascht etc. wie bei Ferrum peptonatum.

a. 2,1620 g = 0,00952 g (1,7 ccm × 0,0056) = 0,44 Proc. Fe.
b. 3,4410 g = 0,01624 g (2,9 ccm × 0,0056) = 0,47 Proc. Fe.
c. 3,0830 g = 0,0140 g (2,5 ccm × 0,0056) = 0,45 Proc. Fe.

Pilulae Ferri carbonici.

Verascht etc. wie bei Ferrum peptonatum.

a. 0,7270 g = 0,05264 g (9,4 ccm × 0,0056) = 7,24 Proc. Fe.
b. 1,1605 g = 0,08848 g (15,8 ccm × 0,0056) = 7,54 Proc. Fe.

Tinctura Ferri pomati, wie bei Ferrum peptonatum.

a. 7,2170 g = 0,09408 g (16,8 ccm × 0,0056) = 1,30 Proc. Fe.
b. 8,3900 g = 0,12656 g (22,6 ccm × 0,0056) = 1,50 Proc. Fe.

Syrupus Ferri jodati, wie bei Ferrum peptonatum.

a. 6,8930 g = 0,04648 g (8,3 ccm × 0,0056) = 0,68 Proc. Fe.
56 : 320 = 0,68 : 3,77 Proc. FeJ^2.
b. 6,6810 g = 0,04704 g (8, 4 ccm × 0,0056) = 0,70 Proc. Fe
= 3,87 Proc. FeJ^2.
c. 5,9460 g = 0,04312 g (7,7 ccm × 0,0056) = 0,72 Proc. Fe
= 3,98 Proc. FeJ^2.

Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Halle.

Ueber ein colchicinähnliches Fäulnissproduct.

Von Georg Baumert.

Aus des Verfassers Bericht über die von ihm 1885/86 im chemischen Universitätslaboratorium zu Halle ausgeführten toxicologischen Analysen.

In meiner vorigen Mittheilung[1] wurde bereits ein Fall muthmaaslicher Colchicinvergiftung erwähnt, über welchen ich mir nachstehend kurz zu berichten gestatte, weil nicht oft genug auf die Täuschungen aufmerksam gemacht werden kann, denen der gerichtlich-chemische Experte bei Ausmittelung von Alkaloïdvergiftungen ausgesetzt ist.

In dem erwähnten Vergiftungsfalle, welcher sich später auf eine Denunciationssache reducirte, über deren Ausgang mir nichts bekannt geworden ist, war von vornherein auf ein bestimmtes Gift kein Verdacht vorhanden; erst nachdem an der betreffenden Stelle des Stas-Otto'schen Verfahrens die weiter unten beschriebene colchicinähnliche Substanz gefunden wurde — abgesehen von Spuren Blei und Kupfer, deren Anwesenheit sich auch ohne Annahme einer Metallvergiftung ungezwungen erklären liess — schien Colchicinvergiftung diagnosticirt. Zufälliger Weise wurde nun diese Diagnose noch durch einige äussere und in der Natur des Colchicins liegende Momente gestützt.

Zunächst sollte die Vergiftung nach zeugeneidlicher Aussage durch Kaffee veranlasst worden sein und des Giftmordes angeklagt war auch gerade diejenige Person, welcher das Geschäft des Kaffeekochens oblag, nämlich die Frau des Verstorbenen; diese sollte ausserdem mehrfach auf Beseitigung ihres Mannes abzielende Aeusserungen gethan haben.

Nun ist aber der Begriff „Kaffee“ namentlich bei Leuten niederen Standes ein sehr dehnbarer und aus Theilen der ganz allgemein und auch als giftig bekannten Herbstzeitlose kann man sich leicht nach der Methode des Kaffeekochens eine allerdings sehr bittere Flüssigkeit herstellen, die aber auf die Bezeichnung Kaffee mit demselben Rechte Anspruch machen kann, wie Cichorienabsud.

Ferner ist zur Beurtheilung des vorliegenden Falles hervorzuheben, dass seit der muthmaasslichen Vergiftung 22 Monate vergan-

1) Dieses Archiv Bd. 25, Heft 10 (1887).

gen waren und dass gerade das Colchicin zu den wenigen Alkaloïden gehört, welche der Fäulniss längere Zeit zu widerstehen vermögen. Die Frage: wie lange? ist freilich noch nicht definitiv beantwortet: nach Dannenberg[1] ist es bis zu 3 Monaten beständig, während die Zeitdauer für die Nachweisbarkeit des Colchicins im faulenden Cadaver nach den Beobachtungen von Ogier[2] etwa das Doppelte, also 6 Monate, beträgt. Von vornherein war deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass im vorliegenden Falle ein Beispiel noch längerer Nachweisbarkeit gegeben sei, zumal der Erhaltungszustand der trocknen und lederartigen Organreste auf das Obwalten conservirender Verhältnisse schliessen liess; wird doch, woran hier erinnert sein mag, dem Colchicin selbst eine conservirende Wirkung zugeschrieben (Ogier l. c.)

Allen diesen äusseren Umständen wurde unwillkürlich Bedeutung beigelegt, nachdem die Analyse die Anwesenheit einer Substanz constatirt hatte, welche ihrer äusseren Beschaffenheit nach, sowie in ihren Löslichkeitsverhältnissen und ihrem Verhalten zu einer ganzen Reihe von Reagentien eine grosse Aehnlichkeit mit Colchicin besass.

Die fragliche Substanz war aus saurer Lösung in Aether übergegangen, ertheilte diesem eine gelbe Farbe und hinterblieb beim Verdunsten des Lösungsmittels als gelber, amorpher, in warmen Wasser wieder mit gelber Farbe löslicher Rückstand. Besonders leicht wurde sie der sauren Flüssigkeit durch Chloroform entzogen; auch Benzol und Amylalkohol nahm sie auf, nicht aber Petroleumäther. Alkalischen Flüssigkeiten wurde sie von den genannten Lösungsmitteln ungleich schwieriger entzogen, von Petroleumäther wiederum nicht. Niemals gelang es, eine wässerige Lösung, gleichgültig, ob sauer oder alkalisch, durch Ausschütteln mit Chloroform vollständig von dem fraglichen Colchicin zu befreien.

Die Auszüge waren stets gelb, lieferten beim Verdunsten sehr schwach alkalische, deutlich bitter, doch scharf schmeckende, amorphe gelbe Rückstände. Letztere lösten sich in Wasser und verdünnten Säuren, doch nie ganz vollständig, sondern unter partieller Verharzung. Wurde das Harz in ganz verdünnter Natronlauge gelöst und diese Lösung mit Schwefelsäure übersättigt, so

---

1) Dieses Archiv 1877. Bd. X, p. 115.

2) Ebenda 1886. Bd. XXIV, p. 763.

resultirte ein gelbes Filtrat, welches dieselben Reactionen lieferte, wie der wässerige Auszug des ursprünglichen Verdunstungsrückstandes. Dieser war nicht flüchtig, verwandelte sich beim mässigen Erwärmen in eine braungelbe, harte, gummiartige Masse, die sich bei höherer Temperatur vollständig zersetzte unter Verbreitung eines unangenehm basischen Geruches.

Gegen Phosphormolybdän-, Phosphorwolframsäure, Kaliumwismuth-, Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Gerbsäure und Goldchlorid verhielt sich, wie Parallelversuche mit Colchicin [1] zeigten, die aus den Objecten isolirte Substanz genau so wie das genannte Alkaloïd; so erwiesen sich z. B. die Gerbsäureniederschläge beide in Alkohol löslich und hier wie dort färbte sich der Phosphormolybdänniederschlag unter der Einwirkung von Ammoniak blau.

Concentrirte Schwefelsäure löste das muthmaassliche Colchicin mit gelber Farbe, ebenso verdünnte Salpetersäure und Salzsäure. Starke Salpetersäure (1,4 spec. Gew.), sowie das reine Hydrat lieferten eine schmutzig rothe, kaum violett zu nennende Färbung, die nach möglichster Reinigung des Präparates in ein schönes Carmoisinroth überging. Zusatz von Wasser führte das Roth in Gelb über, an dessen Stelle nach Zufügung von Natronlauge ein dunkles, etwas schmutziges, Orange trat. Somit gab die fragliche Substanz auch, wenigstens im Wesentlichen, die Identitätsreaction des Colchicins.

Der Parallelversuch mit dem reinen Sammlungspräparate zeigte freilich mancherlei Abweichendes; wurde aber einem Theile der aus den Leichenresten stammenden wässerigen Flüssigkeit, nach möglichster Erschöpfung mit Chloroform, ein Wenig reines Colchicin zugesetzt, so resultirte dann aus dem Chloroformauszuge ein Product, welches, obgleich es wirkliches Colchicin enthalten musste, sich bei der Identitätsreaction wenig oder gar nicht von dem fraglichen Colchicin unterschied, namentlich zeigte sich auch statt der violetten eine rothe Färbung und die Farbenerscheinungen hatten im allgemeinen an Lebhaftigkeit wesentliche Einbusse erlitten. Auch Dannenberg [2] giebt an, dass bei Gegenwart extractiver Stoffe aus

---

1) Das zu den Controllversuchen benutzte Alkaloïd stammte theils aus unserer Sammlung, theils stellte ich es selbst in analoger Weise wie die fragliche Substanz dar. Herr Dr. Hornemann hier überliess mir freundlichst zu diesem Zwecke ein grösseres Quantum von Colchicumsamen.

2) Dieses Archiv 1877. Bd. X, p. 103.

Fleisch das Colchicin mit Salpetersäure keine blaue, sondern eine rothe Färbung liefert, anderentheils ist diese Rothfärbung für den colchicinähnlichen Bestandtheil des Bieres charakteristisch.

Ich will heute nicht auf die Frage eingehen, wodurch sich die aus den Leichenresten isolirte Substanz von dem colchicinähnlichen Bestandtheile des Bieres unterschied, da ich auf Grund von inzwischen angestellten Versuchen auf diese Substanz später noch besonders zurückzukommen gedenke; ich begnüge mich vielmehr mit dem Hinweise, dass beide Substanzen zwar entschiedene Aehnlichkeit mit einander zeigten, dass andererseits aber doch auch Unterschiede vorhanden waren, welche eine Identifizirung beider nicht wohl zuliessen.

Im Gegensatze zu den bisher erwähnten durchaus zweifelhaften Reactionen liess sich eine wesentliche Verschiedenheit zwischen der isolirten colchicinähnlichen Substanz und dem Colchicin selbst in dem Verhalten beider zu Pikrinsäure und Platinchlorid constatiren, sofern die erstere mit diesen Reagentien Niederschläge gab, während Colchicin weder durch Pikrinsäure noch durch Platinchlorid gefällt wird. [1] Bezügliche Versuche mit reinem Colchicin bestätigten dies.

Von Zeisel (l. c.) ist als äusserst empfindlich und charakteristisch eine Eisenchloridreaction des Colchicins bezeichnet worden, welche darin besteht, dass die gelbe salzsaure Lösung des genannten Alkaloïdes beim Kochen mit Eisenchlorid sich grün bis undurchsichtig schwarzgrün färbt; während des Erkaltens wird die Färbung noch dunkler und trüber. Schüttelt man die Flüssigkeit dann mit Chloroform, so scheidet sich dieses mit bräunlicher, granatrother oder selbst undurchsichtig dunkler Färbung wieder ab, während sich die darüber stehende Flüssigkeit aufhellt, ohne indessen vollständig entfärbt zu werden.

Diese Reaction hat mir in der That einen wesentlichen Dienst geleistet, nachdem sie durch Vorversuche auf ihre Empfindlichkeit geprüft und dem vorliegenden Zwecke angepasst war; sie ist eigentlich keine Colchicinreaction, sondern kommt dem Colchiceïn und anderen Producten der Einwirkung von Salzsäure auf Colchicin zu, dürfte aber gerade deshalb einen gewissen Werth in toxicologischen Fällen besitzen, weil es nicht wahrscheinlich ist, dass Substanzen, welche die Mehrzahl der Colchicinreationen geben, auch Spaltungsproducte mit Colchiceïnreaction liefern werden.

---

1) Zeisel, Monatshefte für Chemie 1886. Bd. VII, p. 582.

Zur Ausführung dieser Reaction bringt man die auf Colchicin zu prüfende wässerige Flüssigkeit (2 — 5 ccm) in ein Reagirrohr, fügt 5 — 10 Tropfen rauchende Salzsäure und 4 — 6 Tropfen Eisenchloridlösung (10 procentig) zu und kocht das Gemisch über einer kleinen Flamme lebhaft 1 — 3 Minuten, wobei etwa die Hälfte der Flüssigkeit oder auch noch mehr verdampft. Bei Gegenwart von wenigstens 1 mgr Colchicin nimmt die ursprünglich hochgelbe Lösung allmählich eine olivengrüne Färbung an und wird mit steigender Concentration schwarzgrün und trübe, namentlich während des Erkaltens. Schüttelt man dann die Flüssigkeit unter thunlichster Begünstigung des Luftzutritts mit einigen Tropfen Chloroform, so scheidet sich letzteres mit prachtvoll rubinrother Farbe ab und die darüber befindliche wässerige Flüssigkeit ist schön olivengrün gefärbt. Während die Grünfärbung noch bei Gegenwart von 1 mgr Colchicin mit voller Schärfe erkennbar ist, tritt die gleichzeitige Rothfärbung des Chloroforms erst bei 2 mgr Colchicin in 2 — 5 ccm Flüssigkeit ein; bei 1,5 mgr scheidet sich das Chloroform röthlich bezw. bräunlichgelb, bei 1,0 mgr rein hellgelb ab. Man wird indessen, wenn irgend möglich, zu dieser Reaction das Minimum der zur Rothfärbung des Chloroforms erforderlichen Menge von auf Colchicin zu prüfender Substanz verwenden uud dafür lieber einige der wenig besagenden allgemeinen Alkaloïdreactionen fallen lassen.

Da das bis zur dunklen Olivenfärbung eingekochte Gemisch von Colchicin, Salzsäure und Eisenchlorid nur das Chloroform, nicht aber Aether, Petroleumäther, Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Amylalkohol roth färbt, so muss man annehmen, dass die rothe Substanz entweder nur in Chloroform löslich ist, oder, was vielleicht wahrscheinlicher, dass sie sich erst auf Kosten des Chloroforms bildet. Die Rothfärbung ist tagelang unverändert beständig. Jedenfalls ist diese Reaction sehr charakteristisch und trug im vorliegenden Falle viel zur Beseitigung meiner Zweifel bei, denn die von mir isolirte colchicinähnliche Substanz gab diese Reaction nicht, sondern sie zersetzte sich dabei unter Abscheidung öliger Tropfen ohne Grünfärbung und ohne Röthung des Chloroforms.

Die von Brouardel und Boutmy zur Unterscheidung von Pflanzenbasen und Fäulnissalkaloïden empfohlene Reaction versagte auch hier, wie schon in manchen andern Fällen, vollständig, weil das reine Colchicin ebenso wie die fragliche Substanz auf ein Gemisch

von Ferricyankalium und Eisenchlorid unter Bildung von Berlinerblau einwirkt.

Noch bevor ich über die Identität oder Nichtidentität der isolirten colchicinähnlichen Substanz mit Colchicin im Klaren war, sandte ich, um das Urtheil einer Autorität auf dem Gebiete der Ptomaïne zu hören, eine kleine Probe an Herrn Professor Dr. L. Brieger in Berlin. Gleichzeitig ersuchte ich Herrn Professor Dr. L. Liebermann in Budapest, welcher nach einer kurzen Notiz in Maly's Jahresbericht für Thierchemie (1885) ein colchicinähnliches Ptomaïn beobachtet hatte, um nähere Auskunft über den betreffenden Fall. Beide Herren haben meiner Bitte in dankenswerthester Weise entsprochen und mir gestattet, von ihren Mittheilungen öffentlich Gebrauch zu machen.

Ueber das colchicinähnliche Ptomaïn entnehme ich dem Briefe des Herrn Professor Liebermann folgende Stelle:

„Ich habe es aus Leichentheilen eines Mannes isolirt und zwar nach Stas-Otto's Methode. Es ging aus saurer Lösung in Aether über und blieb nach dem Verdunsten des letzteren als gelber amorpher Körper zurück. Seine wässerige Lösung war intensiv gelb. Auffallender Geschmack wurde nicht beobachtet. Mit Tanninlösung, Jodlösung, Goldlösung, Kaliumquecksilberjodid erhielt man deutliche Fällungen. Der Körper gab auch die charakteristische Reaction auf Colchicin (conc. Salpetersäure und Kalilauge) und hätte unbedingt für Colchicin gehalten werden müssen, wenn ein Vergleich mit reinem Colchicin nicht doch gezeigt hätte, dass in den Färbungen, die durch obige Reagentien hervorgerufen wurden, sehr deutliche Verschiedenheiten zu bemerken sind, wenn sich solche mit Worten auch schwer ausdrücken lassen."

„In meiner ungarischen Originalmittheilung habe ich an diesen Befund noch die Bemerkung geknüpft, dass wir zwei Körper nie für identisch halten dürfen, wenn sie von einander auch nur in der geringsten Kleinigkeit abweichen."

„Ich möchte noch erwähnen, dass es nicht wahrscheinlich ist, dass der Mann, aus dessen Leiche jenes Ptomaïn gewonnen wurde, Bier getrunken hat, da in seiner Heimath das Bier fast unbekannt ist." —

Die vorstehende chemische Charakteristik des von L. Liebermann isolirten colchicinähnlichen Ptomaïns stimmt, wie man sieht, nahezu vollständig mit meinen obigen Angaben überein; nur an

Stelle des von mir constatirten bitteren und scharfen Geschmackes hat Liebermann an seiner Substanz nichts Auffallendes bemerkt.

Die brieflichen Ausführungen des Herrn Professor Dr. Brieger lassen sich kurz dahin zusammenfassen: er habe bisher bei seinen Untersuchungen noch kein dem Colchicin ähnliches Ptomaïn gefunden, es lasse sich jedoch der Gedanke nicht von der Hand weisen, dass dergleichen Ptomaïne vorkommen könnten; die ihm übersandte Substanz sei weder ein vegetabilisches Alkaloïd, noch ein Ptomaïn, sondern charakterisire sich in seinen äusseren Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen, sowie in seinem Verhalten zur Mehrzahl der gebräuchlichen Alkaloïdreagentien und durch sein starkes Reductionsvermögen als ein peptonartiger Stoff. Derselbe sei physiologisch unwirksam; selbst Mäuse, die gegen Gifte sehr empfindlich sind, hätten nach subcutaner Injection auf die vorliegende Substanz nicht im Mindesten reagirt. —

In einem mir noch zu Gebote stehenden kleinen Reste der Substanz liess sich die Peptonnatur derselben, entsprechend obiger Angabe, noch direct in bekannter Weise mit Millon'schem Reagens bestätigen, während Colchicin mit demselben nur eine reine Gelbfärbung, wie bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure, lieferte.

Da selbst einem Specialforscher mit so reichen Erfahrungen wie Brieger ein colchicinähnliches Ptomaïn zur Zeit nicht bekannt ist, so darf man annehmen, dass auch Liebermann's colchicinähnliches Ptomaïn kein alkaloïdischer, sondern ein peptonartiger Stoff war, zumal derselbe, wie oben dargethan, mit der von mir isolirten Substanz chemisch vollkommen übereinstimmte.

Von dem colchicinähnlichen Bestandtheile des Bieres, über den ich später einige Mittheilungen machen zu können hoffe, ist bis jetzt nichts bekannt, was der Annahme zuwider wäre, dass auch diese Substanz ein Pepton sei.

Es scheint somit der gerichtlich-chemische Nachweis des Colchicins vorzugsweise, vielleicht ausschliesslich, durch Peptone gefährdet zu werden, welche aus sauren wässerigen Lösungen durch dieselben Extractionsflüssigkeiten (Aether, Amylalkohol, Chloroform u. s. w.) aufgenommen werden, deren man sich auch zur Isolirung des Colchicins zu bedienen pflegt, und die vorstehende Mittheilung zeigt, wie weit sonst noch die Uebereinstimmung eines Fäulnisspeptons mit Colchicin gehen kann, so dass sogar die eigentliche Identitätsreaction dieses Alkaloïdes nicht im Stande ist, absolute Ge-

wissheit zu schaffen. Ausserdem sind die Mehrzahl der zum Nachweise des Colchicins dienenden Reagentien: Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilber- und Kaliumwismuthjodid, sowie Goldchlorid und Gerbsäure gleichzeitig Peptonreagentien und für den Nachweis des Colchicins mithin an sich ohne jeden Werth, den sie erst dadurch erhalten, dass die auf Colchicin zu prüfende Substanz einer Behandlung unterworfen wird, welche die fernere Gegenwart peptonartiger Stoffe ausschliesst.

Im vorliegenden Falle unterschied sich das Fäulnisspepton vom Colchicin durch seine Fällbarkeit mittelst Pikrinsäure und Platinchlorid, sowie bei der oben ausführlicher mitgetheilten Eisenchloridreaction, selbstverständlich auch im Verhalten gegen Millon'sches Reagens.

Was die oben erwähnte Trennung des Colchicins von ihm ähnlichen Peptonsubstanzen anbetrifft, so ist bereits ein Weg von Dannenberg (l. c.) angezeigt; nach ihm unterscheidet sich bekanntlich der colchicinähnliche Bestandtheil des Bieres vom Colchicin besonders dadurch, dass nach Zersetzung des Gerbsäureniederschlages durch Bleioxyd die rothe Salpetersäurereaction nicht mehr eintritt, während Colchicin bei gleicher Behandlung mit allen Eigenschaften regenerirt wird. Der Grund ist wahrscheinlich der, dass der colchicinähnliche Stoff aus dem Biere vermöge seiner eiweissartigen Natur eine in Alkohol, Aether und Chloroform unlösliche Bleiverbindung liefert, die das Colchicin als Alkaloïd nicht zu bilden vermag.

Auf alle Fälle ist es rathsam, bei toxicologischen Analysen der Prüfung auf Colchicin die Reinigung der betreffenden Substanz mittelst Bleihydrates (s. Otto, Anleitung etc. p. 122) vorangehen zu lassen.

Ueber die Einwirkung einer concentrirten Aetheratmosphäre auf das Leben von Pflanzen.

Von Apotheker Dr. G. Brenstein aus Leer.

Es ist eine den Pflanzenphysiologen schon längere Zeit bekannte Thatsache, dass sowohl Aether als auch andere Anästhetica, wie Chloroform, in geringen Dosen auf Pflanzen einen ähnlichen anästhesirenden Einfluss ausüben, wie dies beim thierischen Organismus der Fall ist. Auch ist bereits constatirt, dass die Pflanzen

einen verhältnissmässig hohen Aethergehalt der Atmosphäre ertragen können, ohne darin abzusterben. So zeigte F. Elfring[1], dass Salixblätter, welche er sieben Stunden hindurch einer Atmosphäre von 35 Procent Aether exponirt hatte, nach dem Herausnehmen und Abspülen noch turgescirten und weiter athmeten. Ferner verhinderte Siragusa[2] durch Aetherdampf zwar temporär das Wachsthum der Pflanzen, ohne aber dieselben zu tödten. Ich stellte mir nun die Aufgabe, einmal zu erforschen, wie sich die Pflanzen in gesättigter Aetheratmosphäre verhalten würden, wie lange man sie derselben aussetzen durfte, ohne ihre normalen Lebensfunctionen zu zerstören, und welche Zeitdauer nöthig war, dieselben darin total zum Absterben zu bringen. Ich will daher versuchen, die Ergebnisse dieser meiner Untersuchungen in Kürze mitzutheilen.

Als Aufnahmegefäss für die mit Aether zu behandelnden Pflanzen diente eine Anzahl entsprechend grosser Glasgefässe mit luftdicht eingeriebenem Glasstöpsel, in welche das Versuchsmaterial bequem, ohne geknickt oder sonst lädirt zu werden, hineingebracht werden konnte. Dieselben wurden je mit 10 Gramm reinem Aethyläther beschickt, so dass sich stets überschüssiger Aether am Boden des Gefässes befand, um eine gesättigte Aetherluft zu erzielen. Um eine directe Berührung der Pflanzen mit dem flüssigen Aether zu vermeiden, wurde auf dem Boden des Gefässes ein kleines Drahtpolster angebracht, auf dem die Pflanzen ruhten. Die Zeitdauer der Einwirkung des Aethers betrug in allen Fällen fünf bis dreissig Minuten und zwar von fünf zu fünf Minuten steigend, so dass die Pflanzen bei jeder Versuchsreihe je 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Minuten der Aetheratmosphäre ausgesetzt wurden.

Der Einfachheit halber werde ich die einzelnen Versuche mit I, II, III, IV, V und VI nummeriren, je nachdem eine Zeitdauer der Aethereinwirkung von 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Minuten angewendet wurde.

Die Temperatur war am Tage die eines geheizten Zimmers von 15—20° C., das sich in der Nacht entsprechend abkühlte.

Als Versuchsmaterial dienten Keimpflanzen von Weizen und Gerste, sowie die oberen Theile von Elodea canadensis. Es wurde

---

1) Separatabdruck aus Öfversigt of Finska Valensk. — Sec. s. Förh., Bd. XXVIII, Einwirkung von Aether und Chloroform auf Pflanzen.

2) Botan. Jahresbericht 1879, I, pag. 295.

noch besondere Sorgfalt darauf verwendet, dass zu den einzelnen Versuchsreihen möglichst gleichwerthiges Material ausgesucht wurde, ebenso die geringste Verletzung der Pflanzen sorgfältig vermieden. Schliesslich sei noch bemerkt, dass jedes Mal ein entsprechender Parallelversuch mit ohne Aether behandelten Pflanzen gemacht wurde.

Versuche mit Keimpflanzen von Gerste und Weizen.

Die sorgfältig durch Abwaschen mit Wasser von Sand und sonstigen Unreinigkeiten, sowie den noch anhaftenden Frucht- und Samenresten befreiten Pflanzen wurden zuvor mit einem Tuche vorsichtig wieder etwas abgetrocknet und alsdann in die betreffenden ätherhaltigen Gläser gebracht und zwar in jedes derselben 14 Exemplare von möglichst gleicher Grösse und Qualität, die Gläser geschlossen und nun die obenerwähnte Zeit über, also je 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Minuten, darin gelassen. Nach dem Herausnehmen aus der Aetheratmosphäre wurden darauf je sieben Pflanzen wieder in reinen Quarzsand, die anderen sieben dagegen mit der Wurzel in ein kleines, mit Brunnenwasser angefülltes weithalsiges Gläschen von 20 Gramm Inhalt gebracht, um bei letzteren auch die Wurzel beobachten zu können. Sodann wurden alle mit passenden Bechergläsern bedeckt. In gleicher Weise wurde ein Parallelversuch mit normal behandelten Pflanzen ausgeführt.

A. Gerstenkeimlinge.

a. Solche, deren oberirdischer Theil 6 cm lang und vier Tage oberhalb der Erde war.

Nach der Behandlung mit Aether:

Nach den ersten 24 Stunden hatten bei den 5 bis 20 Minuten dem Aetherdampf exponirt gewesenen Pflanzen nur die Blattspitzen, bei den 25 und 30 Minuten mit Aether behandelten Exemplaren dagegen die ganzen Blätter eine schmutzig grüne Farbe angenommen.

Nach vier Tagen:

I. Alle Blätter bis zu einem Drittel des Blattes schwarzbraun und abgestorben.

II. Alle Blätter bis zur Hälfte in gleicher Weise verändert.

III. Zwei Pflanzen ganz, die übrigen bis fast zur Basis in solcher Weise abgestorben.

IV. Drei Pflanzen ganz abgestorben, die übrigen an der Basis ebenfalls noch lebensfähig.

V und VI. Alle Pflanzen abgestorben und von schwarzbrauner Farbe.

Der übrige Theil aller Exemplare war nicht vom Aether angegriffen, zeigte normale Grünfärbung und jetzt deutliches Wachsthum.

b. Solche, die acht Tage älter waren, und deren oberirdischer Theil eine Länge von 12 cm hatte.

Nach der Behandlung mit Aether:

Nach 24 Stunden war keine Veränderung wahrzunehmen; nach 48 Stunden dagegen hatten alle Blattspitzen eine schmutzig grüne Farbe angenommen.

Nach vier Tagen:

I und II. Alle Blattspitzen bis zu 0,5 cm gelbbraun.

III und IV. Alle Blätter bis zu einem Drittel ihrer Länge in gleicher Weise verändert.

V. Alle Blätter bis zur Hälfte gelbbraun.

VI. Alle Blätter ebenfalls bis zur Hälfte gelbbraun, doch auch der untere Theil von auffallender Schlaffheit und ohne jegliches Wachsthum.

Der übrige Theil aller Pflanzen war auch hier nicht vom Aether alterirt worden, hatte die normale Grünfärbung beibehalten und zeigte jetzt bereits, nach vier Tagen, deutliches Wachsthum, mit Ausnahme der 30 Minuten mit Aether behandelten Pflanzen, die ohne Wachsthum geblieben waren und nach acht Tagen völlig eintrockneten.

B. Weizenkeimlinge.

a. Solche, deren oberirdischer Theil 6 cm lang und vier Tage oberhalb der Erde war.

Nach der Behandlung mit Aether:

Nach 24 Stunden waren auch hier, wie bei den gleichalten Gerstenkeimlingen, bei I bis IV nur die Blattspitzen, bei V und VI die ganzen Blätter schmutzig grün geworden.

Nach vier Tagen:

I. Alle Blätter bis zu einem Drittel schwarzbraun.

II. Alle Blätter in gleicher Weise bis zur Hälfte verändert.

III. Bei zwei Pflanzen die Blätter in solcher Weise ebenfalls bis zur Hälfte, bei den übrigen bis zu zwei Drittel ihrer Länge angegriffen.

IV. Fünf Pflanzen bis fast zur Basis, die übrigen dagegen gänzlich schwarzbraun und abgestorben.

V und VI. Alle Exemplare schwarzbraun und abgestorben.

Im Uebrigen zeigte der nicht vom Aether angegriffene Theil aller Pflanzen jetzt, nach vier Tagen, auch hier deutliches Wachsthum.

b. Solche, die sieben Tage älter waren, und deren oberirdischer Theil eine Länge von 12 cm hatte.

Nach der Behandlung mit Aether:

Nach 24 Stunden war keine Veränderung zu bemerken, dagegen trat nach weiteren 24 Stunden bei allen Pflanzen schmutziggrüne Färbung der Blattspitzen ein.

Nach vier Tagen:

I. Alle Blattspitzen bis zu 0,5 cm gelbbraun.

II. Alle Spitzen der Blätter in gleicher Weise 2 cm verändert.

III und IV. Alle Blätter bis zu einem Drittel des Blattes in derselben Weise angegriffen.

V. Alle Blätter bis zur Hälfte gelbbraun und abgestorben.

VI. Sämmtliche Blätter ebenfalls bis zur Hälfte gelbbraun, doch auch der übrige Theil sehr schlaff und ohne jegliches Wachsthum.

Der übrige Theil aller Exemplare war nicht vom Aether angegriffen worden, hatte seine normale Grünfärbung beibehalten und zeigte nach vier Tagen lebhaftes Wachsthum. Nur blieben auch hier die 30 Minuten dem Aetherdampf exponirt gewesenen Keimlinge ohne irgend welches Wachsthum und waren nach weiteren vier Tagen völlig vertrocknet.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, dass sowohl die Gersten- als Weizenkeimlinge in keinem Falle einen 30 Minuten langen Aufenthalt in concentrirter Aetheratmosphäre ertragen konnten, indem dadurch das Leben derselben total vernichtet ward. Bei den sechs Tage alten Exemplaren genügte sogar schon eine Zeitdauer der Aethereinwirkung von 25 Minuten, um dieselben zum völligen Absterben zu bringen, während bei geringerer Einwirkung hier die meisten Pflanzen sich bis auf die abgestorbenen oberen Theile wieder erholten. Alle Keimpflanzen aber wurden schon bei 5 Minuten langer Aethereinwirkung angegriffen und zwar zeigten sich merkwürdigerweise die Spitzen der Blätter, obgleich die zuerst entstandenen und daher ältesten Theile des Blattes, am empfindlichsten gegen den Aetherdampf, indem diese stets zuerst und in allen Fällen abstarben, während der Basaltheil, als der jüngste Theil des Blattes, am längsten erhalten blieb.

Versuche mit Elodea canadensis.

Zu jedem Versuche wurden 6 cm des oberen grüngefärbten und in lebhaftem Wachsthum begriffenen Theils der Pflanze verwendet, nach der 5, 10, 15, 20, 25 und 30 Minuten langen Behandlung mit Aether in je ein mit klarem Brunnenwasser angefülltes Glas von 20 g Inhalt gebracht und an einen hellen Ort am Fenster gestellt. Zugleich wurde zur Controlle wiederum ein Parallelversuch mit ohne Aether behandeltem Material gemacht. Nach dem Herausnehmen aus der Aetheratmosphäre war zunächst nichts Auffallendes an den Pflanzen zu bemerken. Nach acht Tagen jedoch waren bei allen mit Aether behandelten Exemplaren die Blätter sammt dem Stengel schmutzig braungrün geworden, mit schwarzbraunen Spitzen; nach weiteren acht Tagen ging diese Farbe in eine gelblichweisse über. Auch war bislang durchaus kein Wachsthum zu bemerken, so dass es schien, als ob alle Theile jetzt gänzlich abgestorben seien, während das nicht mit Aether behandelte Exemplar jetzt bereits eine Wachsthumslänge von 0,5 cm zeigte.

Das mehr oder weniger trübe gewordene Wasser wurde jetzt erneuert und die Beobachtung fortgesetzt. Dabei zeigte sich die interessante Thatsache, dass jetzt nach abermals acht Tagen an der äussersten Vegetationsspitze ein deutliches Ergrünen zu bemerken war, während der übrige Theil, wie schon erwähnt, gelblichweisse Farbe angenommen hatte und jetzt anfing, völlig zu zerfallen. Diese offenbar durch die obersten Blätter mechanisch vor dem Aetherdampf geschützt gewesenen Vegetationspunkte zeigten nach weiteren drei Tagen, mit Ausnahme des 30 Minuten dem Aetherdampf exponirt gewesenen Objectes, lebhaftes Wachsthum. Nach weiteren fünf Tagen, wo der Versuch unterbrochen wurde, also im Ganzen nach 32 Tagen seit der Einwirkung des Aetherdampfes, hatten diese Vegetationsspitzen eine Länge von 0,5 cm erreicht, ausgenommen das 30 Minuten dem Aetherdampf ausgesetzt gewesene Exemplar, dessen wieder ergrünter Vegetationspunkt ohne sichtbares Wachsthum geblieben war und jetzt gleich dem übrigen Theil zerfiel. Das zum Parallelversuch verwendete Exemplar endlich hatte jetzt eine Länge von 9,9 cm erreicht, war daher während der ganzen Zeit 3,9 cm gewachsen.

Während daher die Keimpflanzen von Gerste und Weizen bei kurzer Aethereinwirkung nur zum geringen Theil vernichtet wurden, genügte bei Elodea schon eine fünf Minuten lange Einwirkung des

Aetherdampfes, die ganzen Theile der Pflanze bis auf die mechanisch geschützt gewesenen Vegetationspunkte zu zerstören, indem hier der Aetherdampf in das nur zweizellschichtige Blattgewebe leichter einzudringen und auch das zarte Zellgewebe des Stengels schneller zu zerstören vermochte.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Ueber das zur Zeit vielfach erwähnte **Saccharin** macht Prof. Ira Remsen die Bemerkung, dass dieser Körper vor einigen Jahren im Verlaufe einer Untersuchung entdeckt wurde, welche Fahlberg auf Remsen's Veranlassung unternahm. Das Sulfinid wurde zuerst von R. in den Ber. d. d. chem. Ges. 12, 469 beschrieben. Der Ausdruck Fahlberg's Saccharin sei durchaus unberechtigt, Fahlberg habe sich einfach den Körper patentiren lassen, ohne vorher mit R. zu sprechen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2274.*)

Zur Kenntniss der photochromatischen Eigenschaften des Chlorsilbers. — Die Fähigkeit des Chlorsilbers, die Farben des auffallenden Sonnenlichtes aufzunehmen und zeitweise zu erhalten, verdient ein mehrfaches Interesse; denn zunächst liegt darin die Möglichkeit der farbigen Photographie, ferner wäre zu untersuchen, ob die Wiedergabe des auffallenden Lichts nur auf physikalischen Veränderungen beruht, oder ob mit dem Auftreten der Farben auch für jede Farbe eine besondere chemische Veränderung nachweisbar ist. Die Wiedergabe der Farben lässt sich nach G. Staats leicht auf folgende Weise zeigen: Man taucht eine gut polirte Silberplatte in eine 5proc. Eisenchloridlösung. Die Platte nimmt sofort eine schieferfarbige, einen Stich in's Violette zeigende Färbung an. Nach etwa 10 Secunden nimmt man die Platte heraus, trocknet sie schnell mit einem Tuchlappen ab und bedeckt sie mit kirschrothem, smaragdgrünem, orangefarbigem und kornblumenblauem Glase. Im Sonnenschein erscheinen die Farben nach wenigen Minuten, und 10 Minuten genügen bei intensivem Lichte, um die Farben deutlich sichtbar zu machen. Die Farben lösen sich leicht in Ammoniak, und kann die Platte mit Kreide und Wasser bequem wieder gereinigt werden. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2322.*)

Ueber die Verbrennung abgewogener Mengen von Wasserstoff und über das Atomgewicht des Sauerstoffs berichtet E. H. Keiser. Ein Stück metallisches Palladium von 100 g Gewicht nimmt leicht zwischen 0,6 und 0,7 g Wasserstoff auf, wenn man es in einem Strome dieses Gases auf 150° erhitzt. Der Palladiumwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur, in einem mit Wasserstoff gefüllten Gefässe aufbewahrt, durchaus beständig. Erhitzt man den Palladiumwasserstoff, so wird das Gas in einem langsamen und regelmässigen Strome wieder ausgetrieben; durch den Gewichtsverlust ist leicht die Menge des Wasserstoffs festzustellen. Verf. leitete das so ausgetriebene und gewogene Wasserstoffgas über erhitztes Kupferoxyd und bestimmte die Menge des gebildeten Wassers, um auf diese Weise das Atomgewicht des Sauerstoffs festzustellen. War das Atomgewicht des Sauerstoffs 16, so sollten 0,5 g Wasserstoff 4,5000 g Wasser geben, bei dem Atomgewicht 15,96 dagegen 4,4900 g. Die Bestimmungen des Verfassers, 1,5935 g Wasserstoff gaben 14,23972 g Wasser, führten merkwürdiger Weise zu dem

Atomgewichte O = 15,872. Es war jede Vorsichtsmaassregel angewendet. Verf. wird seine Untersuchungen mit grösseren Mengen metallischen Palladiums, um grössere Mengen Wasserstoff wägen zu können, fortsetzen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 2324.*)

Ueber die Sulfide des Goldes berichten L. Hoffmann und Gerh. Krüss. Das Gold nimmt in dem natürlichen System der Elemente eine eigenthümliche Stellung ein. Es steht mit Natrium in der ersten Gruppe, während man es nach seinen Eigenschaften mit gleichem Rechte in die achte setzen könnte, da die Eigenschaften seiner Verbindungen es den Gliedern der Platingruppe nähern. Vor Kurzem hat nun aber Krüss gezeigt, dass das dem Natriumoxyde Na^2O entsprechende Aurooxyd Au^2O rein darstellbar und in Wassser vollständig löslich ist. Verf. haben nun gefunden, dass auch das dem Na^2S analog zusammengesetzte Aurosulfid Au^2S in Wasser sehr leicht löslich ist. Die Darstellung desselben gelang auf folgende Weise: Aurichloridlösung wurde bis zur völligen Entfärbung mit Cyankalium versetzt, die Lösung des entstandenen Kaliumaurocyanids auf dem Wasserbade stark concentrirt und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Das hierdurch ausgeschiedene gelbe Aurocyanid wurde nach völligem Auswaschen mit heissem Wasser mit Cyankaliumlösung bis zur Lösung behandelt, diese mit Schwefelwasserstoff übersättigt und dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit wurde dann zum Kochen erhitzt, der schwere Niederschlag abfiltrirt, mit salzsaurem Wasser gewaschen und hierauf mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und zuletzt wieder mit Aether behandelt. Das so erhaltene Aurosulfid Au^2S ist im trocknen Zustande braunschwarz, giebt auf Porzellan einen schwarzen Strich und ist im frisch gefällten Zustande in Wasser sehr leicht zu einer braunen Flüssigkeit löslich, die im durchscheinenden Lichte völlig klar ist. Wird es über Phosphorpentoxyd völlig getrocknet, so löst es sich nicht mehr in Wasser. Bromwasser löst das Aurosulfid allmählich unter Bildung von $AuBr^3$ und H^2SO^4 auf. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2369.*)

Tetrachlorbenzoësäure stellte P. Tust dar. Die Tetrachlorbenzoësäure C^6Cl^4H, CO^2H ist in Wasser äusserst schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether; sie krystallisirt in langen farblosen Nadeln, welche bei 186° schmelzen. Die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes der Tetrachlorbenzoësäure giebt mit Chlorcalcium-, Chlorbaryum-, Kupfervitriol- und Bleiacetatlösung Fällungen der entsprechenden Salze der Säure. Das Calcium- und das Baryumsalz sind in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, beim Erkalten scheiden sich dieselben in langen farblosen Nadeln aus. Das Kupfer- und das Bleisalz sind in Wasser unlöslich. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2439.*)

Zur Kenntniss der Chloride des Tellurs bringt A. Michaelis noch einige neue Daten.

Tellurdichlorid $TeCl^2$ wird erhalten durch Destillation von Tellurtetrachlorid mit der berechneten Menge Tellur. $TeCl^2$ geht bei 324° constant über und wird am besten durch nochmalige Destillation unter Zusatz von etwas Tellur völlig gereinigt. Es ist ein schwarzer, nicht deutlich krystallinischer Körper, welcher bei 175° schmilzt, an der Luft sehr leicht feucht wird und sich mit Wasser, schneller mit Alkalien unter Bildung von telluriger Säure und Tellur zersetzt.

Tellurtetrachlorid $TeCl^4$ bildet eine farblose oder schwach gelbgefärbte krystallinische Masse, die bei 380° siedet und bei 214° schmilzt. Diese beiden im Dampfzustande beständigen Chloride des Tellurs sind ein prägnantes Beispiel für den Wechsel der Valenz eines Elementes, in Verbindung mit demselben anderen Elemente. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2488.*)

Mangantetroxyd. — B. Franke erhielt beim Ueberleiten von mit Wasserdampf gesättigter Luft über die Verbindung $(MnO^3)^2SO^4$ ein blaues, dem

Ozon sehr ähnliches Gas, welches jedoch von conc. Schwefelsäure absorbirt wird, wodurch es sich vom Ozon unterscheidet. Dieses blaue Gas ist ein höheres Oxyd des Mangans, vermuthlich das Tetroxyd MnO^4. Man stellt dasselbe in der Weise dar, dass man über Manganoxysulfat mit Wasserdampf gesättigte Kohlensäure leitet. Das Gaseinleitungsrohr muss die Oxysulfatlösung beinahe berühren. Die austretenden Gase lässt man durch zwei U-Rohre streichen. Im ersten U-Rohre verdichtet sich etwas mitgerissenes MnO^3; im zweiten U-Rohre, in welchem sich Chlorcalcium oder ausgeglühte Chamottestücke befinden, die den Zweck haben, das der CO^2 noch anhaftende Wasser zu absorbiren, verdichtet sich auf diesen Chamottestücken ein blauvioletter, amorpher Körper, der sich in Wasser unter Sauerstoffentwicklung mit hellroter Farbe löst. Die so erhaltene rote Lösung enthält Mangansäure. Der Dampf des Tetroxydes besitzt eine dunkelblaue Farbe, während der des MnO^3 violett ist. Man kann das Tetroxyd unter Wasser auffangen; erst nach längerem Schütteln mit demselben zerfällt es in Mangansäure und Sauerstoff. Dieses interessante Oxyd des Mangan bildet sich aus dem Manganoxysulfat wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} MnO^3 \\ MnO^3 \end{matrix} > SO^4 + H^2O = MnO^4 + MnO^3 + H^2SO^4.$$

(*Journ. prakt. Chem. 36, 166.*)

Ueber das von ihm entdeckte neue Element **Germanium** bringt Cl. Winkler weitere Mittheilungen.

Leider macht sich schon ein bedeutender Mangel an Material bemerkbar, da das Vorkommen von Argyrodit auf „Himmelfürst Fundgrube“ ein nur vorübergehendes gewesen, und das Erz im wesentlichen bereits abgebaut ist und sich bis jetzt noch nicht wieder hat zeigen wollen. Die Erze haben überhaupt nur einen dünnen Argyroditüberzug. Es wirft sich unwillkürlich die Frage auf, unter welchen Bedingungen sich die Entstehung dieses merkwürdigen, ein bisher noch unbekannt gewesenes Element enthaltenden Gebildes vollzogen haben mag? Auch die Erwartung, dass das Germanium gleich den meisten anderen vierwerthigen Elementen in Gemeinschaft mit Niob und Tantal vorkommen könnte, hat sich, wie aus der Untersuchung des Fergusonits durch G. Krüss und L. F. Nilson hervorgeht, bis jetzt nicht bestätigt.

Zur Gewinnung des Germaniums wird das Erz mit dem gleichen Gewichte Soda und ebensoviel Schwefel im Graphittiegel geglüht, mit Wasser ausgelaugt und die Lauge mit Schwefelsäure in bedeutendem Ueberschusse versetzt. Der gelbe, das Germanium enthaltende Sulfidniederschlag wurde mit heisser Kalilauge behandelt, wobei die in dieser löslichen Sulfide in Lösung gehen. Aus der gelben alkalischen Flüssigkeit wurden dann zunächst durch verdünnte Schwefelsäure das Antimon und das Arsen gefällt, die hinterbliebene Flüssigkeit mit sehr viel Schwefelsäure versetzt und eingedampft, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen, wobei die niederen Säuren des Schwefels, welche die Fällung des Germaniums durch Schwefelwasserstoff verhindern, zersetzt werden. Die saure Masse behandelt man mit heissem Wasser, sättigt mit Schwefelwasserstoff und verwandelt das Germaniumsulfid durch Glühen an der Luft, Befeuchten mit Salpetersäure und abermaliges Glühen in Germaniumoxyd. Letzteres noch unrein, wird in mässig starker Flusssäure gelöst und durch Zusatz von Fluorkalium als Kaliumgermaniumfluorid abgeschieden. Dieses wird durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat und Schwefel in lösliches Sulfosalz übergeführt und die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und dann mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das so erhaltene weisse Germaniumsulfid GeS^2 wird durch Rösten, Befeuchten mit HNO^3 und Glühen in Oxyd verwandelt. Dieses wird entweder im Wasserstoffstrome reducirt oder mit Kohle, indem man aus GeO^2 mit 15—20 % Stärkemehl und etwas Wasser einen Teig macht, hieraus Kugeln formt und diese nach dem Trocknen mit Holzkohlenpulver glüht.

Von Verbindungen des Germaniums sind noch folgende zu erwähnen:

Germaniumchlorür $GeCl^2$ ist noch nicht rein erhalten, entsteht aber wahrscheinlich durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf erhitztes Germaniumsulfür.

Germaniumchlorid $GeCl^4$ entsteht auch durch gelindes Erhitzen von Germaniumsulfid und Quecksilberchlorid. Es erstarrt selbst bei etwa —100° noch nicht.

Germaniumchloroform $GeHCl^3$ entsteht beim Erhitzen von Germanium in trocknem Chlorwasserstoffstrome (hierbei entsteht nicht das Dichlorid, wie Verf. früher annahm) nach der Gleichung: $Ge + 3HCl = GeHCl^3 + H^2$. Es lässt sich nur schwierig condensiren und auch nur schwer isoliren. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich, wahrscheinlich entsprechend dem Siliciumchloroform: $2GeHCl^3 = Ge + GeCl^4 + 2HCl$.

Germaniumbromid $GeBr^4$ entsteht beim Verbrennen von Germanium im Bromdampf, sowie beim Erhitzen von gepulvertem Germanium mit $HgBr^2$. Es bildet ein leicht bewegliches, stark rauchendes Liquidum, das bei etwa 0° zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt.

Germaniumfluorür GeF^2 wurde noch nicht rein erhalten.

Germaniumfluorid GeF^4 bildet sich unter starker Reaction beim Auflösen von GeO^2 in Flusssäure. Die erhaltene Flüssigkeit erstarrt im Exsiccator zu einer weissen, sehr leicht zerfliesslichen Krystallmasse der Formel $GeF^4 + 3H^2O$, entsprechend der analogen Zirkoniumverbindung.

Wasserstoffgermaniumfluorid H^2GeF^6 wird erhalten durch Einleiten der Dämpfe von GeF^4 in Wasser und entspricht der Kieselfluorwasserstoffsäure. Das Kaliumsalz derselben hat die Zusammensetzung K^2GeF^6. Seine Existenz beweist auf das Schlagendste die Zugehörigkeit des Germaniums zur Gruppe der vierwerthigen Elemente und bestätigt in geradezu glänzender Weise die Voraussage Mendelejeff's: „Es unterliegt keinem Zweifel, dass Ekasilicium eine Reihe mit entsprechenden Salzen von Silicium, Titan, Zirkonium und Zinn isomorpher Fluordoppelsalze liefern wird. Das Kaliumsalz wird grössere Löslichkeit als das entsprechende Siliciumsalz besitzen.“ K^2GeF^6 ist gleich dem K^2SiF^6 wasserfrei, während die Doppelfluoride des Titans, Zirkoniums und Zinns 1 Mol. H^2O enthalten. Es krystallisirt hexagonal, ist ziemlich reichlich in kochendem, wenig in kaltem Wasser löslich.

Verbindungen des Germaniums mit den Alkoholradikalen z. B. Germaniumäthyl $Ge(C^2H^5)^4$ wurden ebenfalls erhalten. Auch hierin bewährt sich die Voraussage Mendelejeff's: „Ein schwacher Unterschied zwischen Ekasilicium und Titan wird darin bestehen, dass ersteres, wie Silicium und Zinn, flüchtige metallorganische Verbindungen wird liefern können, während das Titan als aus einer unpaaren Reihe des Systems, keine solche Verbindungen giebt. Nach den Eigenschaften von Sn und Si zu urtheilen, wird Ekasiliciumäthyl bei 160° sieden und eine Dichte von ungefähr 0,96 besitzen.“

Der Versuch ergab, dass $Ge(C^2H^5)^4$, eine farblose, schwach lauchartig riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, in der That bei nahe 160° siedet und annähernd 0,96 spec. Gewicht hat.

Germaniumwasserstoff konnte bis jetzt nicht erhalten werden. (*Journ. prakt. Chem. 36, 177.*)

Ueber das ätherische Oel von Allium ursinum berichtet Fr. W. Semmler. Bisher war nur ein einziges, schwefelhaltiges und stickstofffreies ätherisches Oel bekannt, das Allylsulfid, welches zuerst von Wertheim aus dem Rohöl von Knoblauch, Allium sativum, dargestellt wurde. Verf. erhielt ein ferneres aus dem Rohöl von Allium ursinum. Dasselbe zeigte sich bei der Analyse frei von Sauerstoff, nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel bestehend. Bei 99° begann das Rohöl, welches mit metall. Kalium vorsichtig behandelt war, zu sieden; bei 103° ging das vollkommen

farblose ätherische Oel über. Die Analyse und die Dampfdichtebestimmung ergaben, dass dieses ätherische Oel Vinylsulfid $C^4H^6S = (C^2H^3)^2S$ ist. Aus den weiteren Untersuchungen des Verf. seien folgende Hauptergebnisse hervorgehoben:

1. Das Ol. Allii ursini besteht im wesentlichen aus Vinylsulfid, welches ein bei 101° siedendes, leicht sich verflüchtigendes Oel vom spec. Gew. 0,9125 ist und sich durch seinen Geruch von dem Allylsulfid deutlich unterscheiden lässt. Daneben enthält das Ol. Allii ein Polysulfid des Vinyls und in ganz geringen Mengen ein Mercaptan und einen Aldehyd.

2. Bei der Einwirkung von metallischem Kalium auf das Rohöl erhält man reines Vinylsulfid; dieses geht durch Behandlung mit trocknem Silberoxyd in Vinyloxyd $(C^2H^3)^2O$ über, welches bei ca. 39° siedet.

3. Das Vinylsulfid giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure, Kaliumpermanganat und Chromsäure keine Sulfone, sondern wird zu Kohlensäure, Oxalsäure und Schwefelsäure oxydirt.

4. Mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Silbernitrat giebt es analog dem Allylsulfid Niederschläge, welche zum Theil krystallinisch sind. (*Liebigs Ann. Chem. 241, 90.*)

Das Verhalten des Antimons, Phosphors und Arsens bei Weissglühhitze studirten J. Mensching und V. Meyer. Selbst bei einer Temperatur von 1437° konnte eine normale Vergasung des Antimons noch nicht erzielt werden. Die gefundene Dichte betrug in zwei Versuchen 12,31 und 12,48, während sich dieselbe berechnet für $Sb^4 = 16{,}50$, für $Sb^3 = 12{,}37$ und für $Sb^2 = 8{,}25$. Es geht hieraus unzweifelhaft hervor, dass das Molekül des Antimons nicht aus 4 Atomen besteht, da schon bei unvollständiger Vergasung die Dichte geringer ist, als Sb^4 entspricht; sie ist zweifelsohne auch geringer als Sb^3, ob sie der Formel Sb^2 entspricht, könnte nur entschieden werden, wenn es gelänge, das Antimon bei noch höherer Temperatur in ein normales Gas zu verwandeln.

Auch die Moleküle des Phosphors und des Arsens erleiden bei Weissglühhitze eine sehr beträchtliche Dissociation; die Dichte des Phosphors sinkt von 4,29 auf 3,03, die des Arsens von 10,36 auf 6,53, ohne dass eine Constanz bis jetzt erreicht wurde. Muthmaasslich werden die Dichten bei noch höher gesteigerter Temperatur die Werthe P^2 und As^2 erreichen, jedoch war es bis jetzt nicht möglich, die Versuche bei noch höherer Temperatur auszuführen. (*Liebigs Ann. Chem. 240, 317.*)

Die Dichte des Stickoxydes bei niedriger Temperatur. — Bekanntlich verwandelt sich das ungesättigte Molekül NO^2, welches wir in der dissociirten Untersalpetersäure — im Stickstoffdioxyde annehmen müssen, bei mässigem Abkühlen in das gesättigte Molekül N^2O^4. Es erschien deshalb nicht unmöglich, dass das Molekül NO, dessen Structur mit den allgemeinen Principien der Werthigkeitslehre in Widerspruch steht, nichts anderes sei als das Product der Dissociation einer unbekannten Verbindung N^2O^2, welche möglicherweise bei niedriger Temperatur beständig sein konnte. G. Deacomo und V. Meyer bestimmten deshalb die Dichte des Stickoxydes bei niederer Temperatur, fanden jedoch, dass bei — 70° das Stickoxyd die nämliche Dichte besitzt, wie bei Zimmertemperatur, es änderte also das Stickoxyd seine Dichte beim Abkühlen nicht. (*Liebigs Ann. Chem. 240, 326.*)

Aus den weiteren Mittheilungen C. Böltinger's über die **Eichenrindegerbsäure** ergiebt sich, dass dieselbe die empirische Formel $C^{19}H^{16}O^{10}$ besitzt. Sie liefert ein Bromsubstitutionsproduct der Zusammensetzung $C^{19}H^{14}Br^2O^{10}$, in welchem fünf Wasserstoffatome durch Acetylgruppen ersetzt werden können. Die Formel der Eichenrindegerbsäure $C^{19}H^{16}O^{10}$ weicht von der der Eichenholzgerbsäure $C^{17}H^{12}O^9$ um den Mehrgehalt von C^2H^4O ab. (*Liebigs Ann. Chem. 240, 330.*)

Pikraminsaure Salze stellt A. Smolka dar.

Pikraminsaures Natrium $NaC^6H^4N^3O^5 + H^2O$, durch Eintragen der berechneten Menge Na^2CO^3 in wässerige Pikraminsäurelösung erhalten, bildet dunkelrothe, krystallinische Krusten.

Pikraminsaures Magnesium $Mg(C^6H^4N^3O^5)^2 + 3H^2O$, durch Kochen von Magnesiumhydrocarbonat mit Pikraminsäure und Wasser; krystallisirt in dunkelrothen kleinen Blättchen.

Das auf ähnliche Weise erhaltene Cadmiumsalz $Cd(C^6H^4N^3O^5)^2 + H^2O$ bildet grüngelbe Nadeln, das wasserfreie Bleisalz feine, rothbraune und das Mangansalz $Mn(C^6H^4N^3O^5)^2 + 2H^2O$ dunkelstahlgrüne, glänzende Nadeln.

Die verschiedenen Salze geben je nach ihrer Löslichkeit in Wasser dunkelblutrothe bis hellorange gefärbte Lösungen. Beim langsamen Erhitzen zersetzen sie sich bei etwa 150° ruhig und verlieren dabei stetig an Gewicht; erfolgt aber das Erhitzen rasch, so tritt Explosion ein, am heftigsten bei dem Natrium- und Bleisalze. Schlag bewirkt die Explosion nicht. (*Monatsh. f. Chem. 8, 391.*)

Ueber Lichenin. — Die Untersuchungen von M. Hönig und St. Schubert ergeben, dass die aus der Cetraria islandica erhaltenen heissen, wässerigen Auszüge zwei Kohlenhydrate enthalten. Das in der Hauptmenge vorhandene, für welches die Verf. die Bezeichnung Lichenin beibehalten, ist eine im kalten Wasser schwer lösliche Gallerte, die durch Jod nicht gebläut wird, kein Rotationsvermögen besitzt und in heissem Wasser zu opalisirenden Flüssigkeiten gelöst wird. Beim Kochen mit verdünnten Säuren liefert das Lichenin neben nicht rotirenden Dextrinen leicht krystallisirbaren Traubenzucker. Er verzuckert sich ungleich leichter als Cellulose und kann in dieser Hinsicht nur der Stärke an die Seite gestellt werden.

Das zweite Kohlenhydrat, für welches die Bezeichnung Licheninstärke oder Flechtenstärke am passendsten erscheint, besitzt nur die Eigenschaften und das Verhalten einer löslichen Modification der gewöhnlichen Stärke. (*Monatsh. f. Chem. 8, 452.*)

Das Cubebin studirte C. Pomeranz. Es ist bekanntlich ein indifferenter, in den Früchten von Piper Cubeba vorkommender Körper. Verf. bestätigt die bereits von Capitaine und Soubeiran gegebene Formel $C^{10}H^{10}O^3$, es zeigt in seiner Zusammensetzung demnach eine nahe Verwandtschaft zum Eugenol $C^{10}H^{12}O^2$ und zur Ferulasäure $C^{10}H^{10}O^4$. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde Piperinylsäure $C^8H^6O^4$ erhalten. Bei der Behandlung des Cubebins mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhielt P. statt des erwarteten Acetylderivates einen Körper der Zusammensetzung $C^{20}H^{18}O^5$ gleich $2C^{10}H^{10}O^3 - H^2O$, welcher in kleinen, zu Drusen vereinigten, bei 78° schmelzenden Krystallen krystallisirt. (*Monatsh. f. Chem. 8, 466.*) *C. J.*

Vom Auslande.

Caseïnemulsionen an Stelle der seither üblichen mit Gummi bereiteten einzuführen, wird von Léger lebhaft befürwortet und dabei darauf hingewiesen, dass ja in dem Pflanzen- und Thierkörper die Fette auch durch einen Albuminkörper und nicht durch Gummi suspendirt gehalten werden. Bald übernimmt Caseïn, bald Emulsin, Albumin oder Pankreatin diese Rolle in den betreffenden fettführenden Flüssigkeiten des lebenden Organismus. Das zur Emulsionsbereitung erforderliche Caseïn wird in genügender Reinheit, geeigneter Aufbewahrungsform und im Vollbesitz seiner emulsiven Eigenschaften erhalten, wenn man 4 Liter auf 40° erwärmte Milch mit 60 g Ammoniakflüssigkeit versetzt, in einem passenden Decantirgefäss 24 Stunden der Ruhe überlässt, das dann ziemlich klare, unten befindliche Milchserum abzieht, bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäure coagulirt, das Coagu-

lum durch Decantiren mit Wasser von 35—40° gut auswäscht, auf einem Tuche sammelt, presst und in einer Probe von wenigen Grammen den Wassergehalt bestimmt. Hierauf wird der feuchte Presskuchen mit 100 g Zuckerpulver und je 8 g Natriumbicarbonat auf je 100 g trockenes Caseïn längere Zeit gerieben, wobei sich das Caseïn aufbläht und wieder in Wasser löslich wird. Man setzt jetzt nach und nach soviel Zuckerpulver zu, dass auf je 1 Theil trocknes Caseïn 9 Theile Zucker kommen. Die so resultirende Pastillenmasse lässt man in kleinen dünnen Stückchen bei etwa 30° trocknen und pulverisirt sie dann.

Von diesem Caseïnsaccharat werden im Bedarfsfalle 15 g mit 5 g Wasser zum Schleim angerieben und 15 g Mandelöl oder ein anderes fettes Oel zugesetzt. Verdünnung mit Wasser auf 150 g liefert eine regelrechte Emulsio oleosa. Die gleichen Verhältnisszahlen gelten für Ricinusöl.

Für die Bereitung von Emulsionen aus ätherischen Oelen, Balsamen, Harzen, Gummiharzen und ihren Tincturen gelten folgende Regeln. Zumeist reichen 10 g des Caseïnsaccharats für eine Emulsion von 120—150 g aus. Man rührt jenes mit seinem gleichen Gewicht Wasser an. Die zur Emulsion zu verarbeitenden Substanzen löst man zunächst in einer kleinen Menge 90procentigen Weingeists, welche für die Harztincturen und Copaïvabalsam das gleiche, für Terpenthin das doppelte, für ätherische Oele das vierfache, für Camphor, Harze, Gummiharze und Tolubalsam das zehnfache Gewicht der Substanz beträgt. Ist das betreffende Harz saurer Natur, so werden dem Caseïnsaccharat 2 Procent Natriumbicarbonat zugesetzt.

Solche Emulsionen werden gern genommen, belästigen den Magen nicht, denn hier durch den Einfluss des sauren Magensaftes coagulirend umschliesst das Coagulum die Fettsubstanz und giebt dieselbe erst im Verlauf seiner eigenen Verdauung wieder ab. Man hat also in diesen Emulsionen eine wahre Nachahmung der thierischen Milch, wobei das Butterfett durch ein Arzneimittel ersetzt ist. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 49.*)

Die Wirkung des Acetanilids (Antifebrin) ist neuerdings wieder von Cesari und Burani studirt worden. An Fröschen konnte kein Einfluss auf die motorischen Nerven constatirt werden, wohl aber bei Meerschweinchen, welche convulsivische Erscheinungen zeigten und an Gaben von 10 g zu Grunde gingen. Auch beim gesunden Menschen wurde durch 2 g Cyanose der Lippen, Schläfrigkeit, Eingenommenheit des Kopfes und Störung des Sehvermögens hervorgerufen. Bei Rheumatismus, Pleuritis, Pneumonie und Gesichtsrose wurde rascher, sicherer und starker Temperaturabfall erzielt, so dass hier das Antipyrin ersetzt werden kann. Dagegen scheinen bei fortgesetztem Gebrauch manche Unsicherheiten in dem Eintreten des antithermischen Effects beobachtet worden zu sein. Dauer und Intensität der Wirkung sind bei diesem Antipyreticum nicht sowohl allein von den Dosen, sondern beinahe in noch höherem Grade von der individuellen Disposition abhängig. Bei steigender oder stehender Fieberhöhe ist das Mittel mehr am Platze, als während deren Rückgang. Falls die etwa 0,6 g betragende wirksame Tagesgabe nicht auf einmal genommen wird, so soll dieses doch wenigstens innerhalb kurzer Zeit in wenigen Einzeldosen geschehen. Abwechseln mit Antipyrin hat sich gleichfalls bewährt. (*Rass. di sc. med. p. Ann. di Chim. e di Farmacol. 1887. Giugno, p. 382.*)

Die antiseptische Wirkung der ätherischen Oele ist von Chamberland studirt worden, welcher in 115 Einzelversuchen den Einfluss der verschiedensten ätherischen Oele auf den Anthraxbacillus untersucht hat. Die Entwicklung dieser Bacterien wurde von 14 ätherischen Oelen, worunter sich auch das Oleum Caryophyllorum befand, nicht gehindert, von 102 anderen aber gehemmt, jedoch nur von 8 derselben auf die Dauer, durch Tödtung des Bacillus, vernichtet. Als Nährflüssigkeit diente Hefewasser, welches mit den Dämpfen der betreffenden ätherischen Oele gesättigt wurde. Bei

Oleum Cinnamomi ceylanici genügte viertägige Einwirkung unter den bezeichneten Umständen zu vollständiger Tödtung der Keime, während Oleum Cassiae Chinensis nicht so rasch wirkt. Jene 8 dauernd beseitigend wirkenden ätherischen Oele besitzen diesen Effect in Mengen von 1 : 12000 bis 1 : 24000, stehen also hierin etwa dem Kupfersulfate gleich. Als sehr starke und ausgesprochene Antiseptica können gelten Oleum Cinnamomi ceylanici, Oleum Cassiae und Oleum Origani, und zwar wirken dieselben sowohl in Dampfform, als auch in Lösung, dagegen nimmt ihre antiseptische Wirkung erheblich ab, wenn sie alt und durch Berührung mit der Luft theilweise oxydirt sind. Bei gleicher Verdünnung ist ihre Kraft geringer, als die von Sublimat, aber grösser, als die von Carbolsäure, Alaun oder Zinksulfat. *(Ann. de Pasteur, p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 126.)*

Die Wirkung der Alkalien und Erdalkalien auf den thierischen Organismus ist von Cruci studirt worden, wobei sich derselbe zu seinen Versuchen der betreffenden Chloride bediente. Dabei zeigte sich, dass sowohl die Alkalien, wie die Erdalkalien den Blutdruck erhöhen, das Herz kräftigen und den Puls langsamer, aber voller und stärker machen, folglich als Reizmittel auf die Circulationsorgane wirken. Ist übrigens auch Gleichheit der Symptome und der Wirkung vorhanden, so besteht doch ein erheblicher Unterschied in dem Mechanismus, welcher jene zu Stande bringt. Es wirken nämlich Kalium, Rubidium und Cäsium direct auf den Muskelapparat, Natrium und Magnesium auf die Nervenelemente, Lithium, Baryum, Calcium und Strontium endlich in beiden Weisen. Dieser Nachweis besitzt eine gewisse physiologische Bedeutung, denn er lehrt, dass die Salze der Alkalien und Erdalkalien neben der Rolle, welche sie in den chemischen Lebensprocessen spielen, noch die weitere Wirkung haben, die physiologischen Functionen der Organe der Blutcirculation zu unterhalten und anzuregen. Es erscheint dieses um so bedeutsamer, wenn man erwägt, dass sowohl die Säuren im Allgemeinen, als auch die Oxyde der übrigen Metalle eine mehr oder minder lähmende Wirkung auf jene Organe ausüben. *(Ann. di Chim. e Farmacol. 1887, Giugno, p. 353.)*

Die Harnreaction wird nach experimentellen Untersuchungen von Aducco in bedeutendem Grade durch die Muskelarbeit beeinflusst. Der Genannte stellte seine Versuche an Hunden an, welche mit Hülfe eines besonders construirten Apparates bis zur Erschöpfung zu laufen gezwungen wurden. Hierbei ergab sich, dass während und mit zunehmender Ermüdung der ursprünglich stark saure Harn der Thiere allmählich weniger sauer, dann neutral, endlich alkalisch wurde. Während der Ruhe wurde die eingetretene Veränderung schrittweise und vollständig wieder rückläufig. Die alkalische Reaction des Harns der müden Hunde wurde hervorgerufen durch einen Gehalt an Carbonaten der fixen Alkalien und des Ammoniaks in nicht constanten gegenseitigen Verhältnissen. Diese Carbonate sind als Product des im Innern der Gewebe vor sich gehenden Stoffwechsels zu betrachten und man muss daher annehmen, dass während der Ermüdung von dem Organismus besonders solche Substanzen verbraucht werden, welche beim Stoffwechsel Kohlensäure liefern. Der Gehalt des Harns an Harnstoff ist während der Ermüdungsdauer erheblich geringer als in den früheren oder nachfolgenden entsprechenden Zeiträumen. *(Ann. di Chim. e Farmacol. 1887, Giugno, p. 369.)*

Phtalophenylhydrazin wird nach Pellizzari erhalten, wenn man gleiche Moleküle Phtalsäureanhydrid und Phenylhydrazin in Wechselwirkung bringt. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht zunächst Phenylhydrazinphtalsäure und beim Erwärmen bildet sich Anilophtalimid. Bringt man aber die beiden Herstellungsmaterialien von vornherein in einer Temperatur zusammen, bei welcher die Phenylhydrazinphtalsäure nicht existenzfähig ist, d. h. bei 163°, wo sie gleichzeitig schmilzt und sich zersetzt, so bildet sich haupt-

sächlich Phtalophenylhydrazin, ohne dass sich jedoch die Entstehung kleiner Mengen von Phenylhydrazinphtalsäure vollständig vermeiden liesse. Am besten kommt man zum Ziele, wenn man dem auf 170° erhitzten Phtalsäureanhydrid unter fortdauernder Erhaltung dieser Temperatur tropfenweise und unter stetem Bewegen das Phenylhydrazin zusetzt. Gleichwohl sind auch hier zur Durchführung der Reaction bei einer Ausbeute von etwa 5 g vier Stunden nothwendig, während die vorgenannten isomeren Verbindungen sich rasch und schon bei gewöhnlicher Temperatur bilden. Dieselben können von dem Phtalophenylhydrazin durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist getrennt werden. (*L'Orosi, 1887, Giugno, p. 181.*) Dr. *G. V.*

Collodium antarthritic. wird neuerdings in Frankreich gegen Gicht vielfach angewendet. Dasselbe ist eine Mischung aus je 15 Theilen Aether und Collodium elasticum, 4 Theilen Salicylsäure und 1 Theil Morphinhdydrochlorat. Dasselbe soll stündlich mittelst Pinsel an den Extremitäten angewendet werden. (*L'Union médic.*)

Wirkung des Kreosots auf die Haare. — Irrthümlicher Weise wurde vor Kurzem von einem Landmanne Kreosot mit Haaröl verwechselt, und mit ersterem auch die Haare eingerieben; nach einigen Tagen waren die Haare vollständig grau gefärbt. (*Prov. Med. Journ.*) *B.*

C. Bücherschau.

Die Technologie der Fette und Oele der Fossilien (Mineralöle), sowie der Harzöle und Schmiermittel, bearbeitet von Dr. Carl Schädler, vereideter Chemiker und Sachverständiger der Königl. Gerichte zu Berlin; siebente (Schluss-) Lieferung.

Ref. hat bereits zweimal das Vergnügen gehabt, die Herren Fachgenossen in dieser Zeitschrift (Archiv 1885, S. 38 und 557) auf die Reichhaltigkeit des Inhalts des vorliegenden umfangreichen Werkes, sowie auf die Bedeutung, welche dasselbe in gleicher Weise für den Theoretiker und Practiker hat, aufmerksam machen zu dürfen. Jetzt, wo das Schlussheft dieser Technologie erschienen ist und alle Erwartungen, welche auf die weiteren Lieferungen gesetzt wurden, voll und ganz in Erfüllung gegangen sind, dürfte es wohl angezeigt sein, von Neuem auf dieses reichhaltige Werk hinzuweisen. Nicht nur der specielle Fachmann, sondern auch jeder Chemiker und Apotheker wird dem Herrn Verf. seine Anerkennung im vollen Maasse zollen müssen für den Fleiss und die Gründlichkeit, mit welcher er dieses schwierige, in die verschiedenen Lebensverhältnisse eingreifende Gebiet bearbeitet hat. Es muss dies umsomehr der Fall sein, wenn man erwägt, wie spärlich die bezügliche Literatur bisher vorlag, und wenn man berücksichtigt, wie ungemein schwierig es ist, von dem Practiker eine bündige Auskunft zu erhalten. Wenn der Herr Verf. auch mit Recht in dem Vorworte zu der Abhandlung über die Kohlenwasserstoffe, welche unter dem Titel „Chemie der Kohlenwasserstoffe“ als Separatabdruck aus dem vorliegenden Werke erschienen ist, betont, dass Allen es recht zu machen, in Niemands Macht steht, so kann er doch der Ueberzeugung leben, dass wer Vieles bringt, auch Jedem Etwas bringt. Und dieses „Etwas“ ist kein Geringes. Nehmen wir nur die den Apotheker speciell interessirenden Abschnitte über das Erdöl verschiedenen Ursprungs, dessen Bestandtheile und Handelsproducte, sowie die über das Paraffin, das Ceresin etc. aus dem

reichen Materiale heraus, so finden wir hierüber eine Fülle des Lehrreichen und Interessanten und können uns an der Hand zahlreicher Abbildungen nach den verschiedensten Richtungen hin, sei es nun bezüglich des Vorkommens, der Darstellung, der chemischen Natur, der Eigenschaften, oder der Prüfung und Werthschätzung, eingehend orientiren. Das Gleiche gilt von allen übrigen Abschnitten des Werkes, dessen reicher Inhalt in folgende 18 Abschnitte zerfällt: I. Geschichtlicher Ueberblick. II. Begriff der Fossilien. Vorkommen des Erdöles, Erdpeches (Asphalt, Bitumen), Erdtheeres, Erdwachses und der Steinkohlen, Braunkohlen, bituminösen Schiefern etc. in geologischer Hinsicht. III. Theorie über Ursprung und Bildung der Fossilien. IV. Allgemeine Betrachtungen über Fossilien. Physikalische Eigenschaften, chemische Zusammensetzung, Verhalten der Fossilien in der Hitze, trockne Destillation, fractionirte Destillation. V. Chemische Constitution der Mineralöle. Bildung der Kohlenwasserstoffe. Einwirkung chemischer Agentien auf Mineralöle. Verhältniss der Mineralöle zu den Pflanzen- und Thierfetten. VI. Physicalische Eigenschaften der Mineralöle. Consistenz, Farbe, specifisches Gewicht, Viscosität, Erstarrungspunkt, Schmelzpunkt, Geruch, Veränderungen an der Luft, Entflammbarkeit, Entzündbarkeit, Brennbarkeit, Siedepunkt; Electricität und Lichtbrechungsvermögen, Bestimmungsmethoden der physicalischen Eigenschaften. VII. Gewinnung und Förderung des Erdöles, Bergtheeres, Asphalts, Erdwachses, von Steinkohlen etc. Anlage und Beschreibung von Oelbrunnen etc. VIII. Verarbeitung von Rohpetroleum; Trennung der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe, Petroleumäther, Kerosen, Petroleum, Paraffinöl, Schmieröl, Vaseline etc. IX. Verarbeitung des Erdwachses (Ozokerit); Trennung der darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe, Benzin, Leuchtöl, Blauöl, Vaseline, Paraffin. Gewinnung des Erdwachses durch Extraction; Reinigung des Erdwachses zu Ceresin. X. Theergewinnung aus Steinkohlen, Braunkohlen, bituminösem Schiefer, Torf etc. XI. Eigenschaften und Verarbeitung der Theere und Theerdestillationen. Trennung und Reindarstellung der verschiedenen Theerproducte, deren Beschreibung und Eigenschaften. Steinkohlentheerproducte: Benzol, Toluol, Carbolsäure, Kreosotöl, Naphtalin, Paraffin, Schmieröl, Anthracenöl etc. Braunkohlentheerproducte: Photogen, Solaröl, Schmieröl, Paraffin etc. Torftheerproducte: Turfol, Schmieröl, Paraffin etc. Verarbeitung der Abfallproducte der Destillation. Sanitäre Verhältnisse der Arbeiter in Mineralölfabriken. Mineralöl-Paraffinölgasbereitung. XII. Harze und Harzdestillationen. Harzöle und deren Reinigung. Retinaphta, Retinyl, Retisteren, Resinol, Camphin, Pinolin etc. XIII. Verwerthung der Abfallproducte. Ammoniakwasser, Sauerwasser, Schwefelsäure, Natron. XIV. Schmiermittel. Reibungswiderstände, Methoden zur Untersuchung der Reibungswiderstände. Prüfung der Schmiermittel auf Schmierfähigkeit. Eigenschaften und Wirkung guter Schmiermittel; Vergleichung der Schmierfähigkeit animalischer, vegetabilischer und mineralischer Fette und Oele. Apparate zum continuirlichen Schmieren etc. XV. Prüfungsmethoden für Mineralöle. Verfälschungen. Unterscheidung russischer und amerikanischer Schmieröle etc. XVI. Kerosenfabrik. XVII. Zusätze und Verbesserungen. XVIII. Register.

Es sei das lehrreiche Werk den Herren Fachgenossen nochmals angelegentlich empfohlen. Möge ein reicher Erfolg den Fleiss und die Mühe des Herrn Verf. lohnen.

Marburg. *E. Schmidt.*

Der Naturwissenschaftler. Vom 1. October d. J. ab erscheint im Verlage von Riemann & Möller in Berlin SW. 48 eine neue naturwissenschaftliche Wochenschrift unter dem Titel „Der Naturwissenschaftler“. Preis vierteljährlich 2 Mark.

Die vorliegende Probenummer nennt uns die Ziele, welche sich diese neue Zeitschrift gestellt hat und welche darin gipfeln, echte naturwissenschaftliche Kenntniss einem grösseren Leserkreise zugänglich zu machen.

Dass auch der Apotheker hier manche Anregung finden wird, ist nicht zu bezweifeln. Kommen doch die Collegen, welche auf einsamem Dorfe sitzen und recht oft grosse Langeweile haben, mehr und mehr dahin, sich eine Lieblingsbeschäftigung aus dem Füllhorn der Naturwissenschaft zu suchen, um nicht allein Befriedigung ihres Forschungstriebes, sondern auch materiellen Gewinn zu finden. In der vorliegenden Zeitschrift finde ich einen Gedanken von O. Volger in Frankfurt, den wir kleinen Land-Apotheker wohl beherzigen können. Volger sagt: „Im heiligen Dienste der Wissenschaft vermag jede willige Kraft mit bescheidenen Mitteln und in jeder Lebensstellung sich die Unsterblichkeit zu erwerben, da winkt jedem der beseligendste Genuss und die vollkommenste Zufriedenheit, da bietet sich Erholung für den ermüdeten Geist, Erfrischung für das Herz, Erholung für das Gemüth — und zu alledem findet jeder die wohlthuendste Pflege der leiblichen Gesundheit, unvergleichlich glückliche Stunden am häuslichen Herde und Erlösung von der gesellschaftlichen Pest unserer Zeit — dem geistverödenden Kneipenleben.“

Wir wollen hoffen, dass auch dieses Unternehmen die gestellten Ziele erreichen mag, und dass wir dem Blättchen noch häufiger begegnen. Die Herren Verleger würden wohl gut thun, auf der Zeitung gleichzeitig anzugeben, wie oft dieselbe erscheinen soll, diese Angabe fehlt, wir vermuthen, dass dieselbe jeden Sonntag ausgegeben wird.

Gross-Neuhausen. *Marpmann.*

Die qualitative und quantitative mechanisch-mikroskopische Analyse, eine neue Untersuchungsmethode der Mahlproducte auf deren Futterwerth und eventuelle Verfälschungen, von Dr. Th. Ritter von Weinzierl, Vorstand der Samen-Control-Station und Docent der Botanik etc. in Wien. Separatabdruck aus der Zeitschrift für Nahrungsmitteluntersuchung und Hygiene. Juli 1887. Wien 1887, in Commission bei W. Frick. Preis 80 Pf.

Durch 4 Nobbe'sche Samensiebe von verschiedener Feinheit werden die Mahlproducte getrennt. Durch Abrollen auf einer schiefen Ebene werden die leichteren Spelzen und Spreu von den schwereren Samenbestandtheilen geschieden. Durch Zählung unter dem Mikroskop wird der Gehalt fremder Körper ermittelt und quantitativ berechnet.

Verfasser trennt vier Bestandtheile von Kleien und Schroten, Spelzen und Spreu, Endosperm, Embryonen, Mehl. Die analytischen Belege geben hinreichend genaue Resultate, so dass die Methode wohl geeignet scheint, durch geringe Arbeit einen Anhalt über den Futterwerth verschiedener Mahlproducte zu gewinnen. Im Princip ist diese Untersuchungsweise der Bodenanalyse durch Schlämmen etc. zu vergleichen.

Gross-Neuhausen. *Marpmann.*

Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie, bearbeitet von Dr. Ernst Schmidt, o. Professor der pharmaceutischen Chemie und Director des pharmaceutisch-chemischen Instituts der Universität Marburg. Mit zahlreichen Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. Erster Band. Anorganische Chemie. Zweite vermehrte Auflage. Zweite Abtheilung. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn. 1887. Ladenpreis 13 ℳ.

Die zweite Abtheilung des ersten Bandes von Schmidt's Lehrbuch beendet die anorganische Chemie und damit zugleich den ersten Band des Werkes. Unter Hinweis auf die früheren, ausführlicheren Besprechungen sei hier nur kurz betont, dass auch dieser Abschnitt die früher gespendeten Lobsprüche im vollsten Maasse verdient, es sei deshalb das Werk allen Fachgenossen aufs Wärmste empfohlen.

Geseke. Dr. *Jehn.*

Die kaufmännische Buchführung in der Apotheke nach bequemer und practischer Methode an der Hand eines Beispiels in instructiver Weise dargestellt von Dr. W. Meyer, Apotheker. II. vermehrte Auflage. Berlin, Verlag von Jul. Springer. 1887.

Die neue Auflage hat gegen die im Jahre 1879 erschienene erste wesentliche Abänderungen nicht erfahren, sie hat den an das Werkchen gestellten Anforderungen genügt. Die von jeher in allen Apotheken ordnungsmässig geführten Bücher sind auch hier als Unterlage beibehalten, aber den Regeln der doppelten Buchführung angepasst, entsprechend durchgeführt und ergänzt. Nach Aufzählung der erforderlichen Hülfsbücher und näherer Bezeichnung ihrer Bestimmung wird S. 3 der Begriff der doppelten Buchführung erörtert, S. 5 bis 16 über Ausführung der Buchungen und Abschluss der betreffenden Bücher berichtet, S. 18—37 wird die vollständige Buchführung durch ein Beispiel ausführlich erläutert und im Nachtrage noch über Anlage eines practisch eingerichteten Waaren-Contos, Elaborationsbuches, Anweisung gegeben. Ueber die grossen Vortheile, die eine richtige kaufmännische Buchführung gewährt und wie sehr eine solche unter allen Umständen aufs dringendste zu empfehlen, ist bei Besprechung ähnlicher Werke stets hervorgehoben.

Jena. *Bertram.*

Unkräuter und pflanzliche Schmarotzer. Ein Beitrag zur Erkenntniss und Bekämpfung derselben für Landwirthe und Gartenfreunde, von L. Danger, Vorsitzender eines landwirthschaftlichen und Gartenbau-Vereins. Hannover, Verlag von C. Meyer. 1887. Mk. 2,40.

In einem Vorwort bemerkt Verf., dass zur Zeit eine dieses für Landwirthschaft und Gartenbau überaus wichtige Thema behandelnde, übersichtlich zusammengestellte Arbeit nicht vorliege und motivirt damit die Herausgabe des betreffenden Buches. Dasselbe zerfällt in 3 Abschnitte; in dem ersten allgemeinen Theil wird zunächst eine Erklärung der Begriffe „Unkräuter und Schmarotzer" gegeben. Er versteht unter den ersteren alle die Pflanzen, welche nicht zu den jeweilig von uns kultivirten gehören, unter den letzteren, die er in Voll-, Halb- und Scheinschmarotzer trennt, solche, die auf oder aus lebenden Organismen wachsen und begründet in getrennten Kapiteln die Schädlichkeit, insofern sie 1) den Kulturgewächsen den Boden-, Luft- und Lichtraum beeinträchtigen, 2) ihnen Nährstoffe entziehen und 3) oft ein Erkranken und vorzeitiges Absterben derselben veranlassen, 4) unter ihnen sich Pflanzen befinden, die durch den Genuss Menschen und Thiere gefährden und somit den Werth des Productes herabmindern. Kap. 4 handelt von der Entstehung und Verbreitung der Unkräuter. Verf. charakterisirt zunächst die verschiedenen Bodenarten und bezeichnet dann alle die Pflanzenspecies, die auf denselben vorzugsweise angetroffen werden, durch ihr massenhaftes Auftreten den Kulturpflanzen hinderlich werden und bespricht an einzelnen Beispielen die grosse Samenproduction und Widerstandsfähigkeit desselben. Hieran schliesst sich eine allgemeine Eintheilung der Unkräuter und weiter eine Angabe aller der zu ihrer Bekämpfung mit Erfolg angewandten Mittel, die er in a. physikalische, b. mechanische und c. chemische gliedert. Im 2. Abschnitt werden die verschiedenen Unkräuter näher gekennzeichnet. Verf. unterscheidet Wurzelunkräuter — Quecke, Winde, Münze, Herbstzeitlose, Distelpflanzen etc. — und Samenunkräuter — Trespe, Windhafer, Lolch, Bilsenkraut, Hederich, die Kreuzkrautarten etc. — liefert eine kurze Beschreibung derselben, nimmt Bezug auf ihre Wirkung und bezeichnet die Kampfmittel. In gleicher Weise werden dann (S. 103—165) die pflanzlichen Schmarotzer besprochen. Zu den Schein-Schmarotzern oder Epiphyten zählt Verf. die Flechten und Moose, den Epheu, zu den Halbschmarotzern die Mistel, den Ackerwachtelweizen, den grossen und kleinen Klappertopf (Rhinanthus), zu den Vollschmarotzern die Orobanchen und Cuscuta-Arten. Den Schluss bilden die Rost- und Brandpilze, die eine eingehende Besprechung erfahren. Verf. hat in vorliegendem Buche über-

sichtlich zusammengestellt, was über dieses Thema in landwirthschaftlichen und Garten-Zeitungen zerstreut niedergelegt und durch eigene Beobachtungen und Erfahrungen vervollständigt.

Jena. *Bertram.*

Die Geschichte der Erde von E. A. Rossmässler. IV. Auflage. Vollständig umgearbeitet, mit neuen Illustrationen versehen und auf den Stand des heutigen Wissens gebracht von Dr. Th. Engel. — Mit einer geologischen Karte von Deutschland. Stuttgart, Verlag von Otto Weisert. In circa 6—8 Lieferungen à Mk. 0,50.

Vorliegen die Lieferungen 2—6. Die 2. enthält die Naturgeschichte der Gletscher, die Bedingungen ihrer Entstehung, ihrer Bewegung und ihrer Wirkung auf die Unterlage und anknüpfend die Bildung der verschiedenen Moränen. Hieran schliessen sich Betrachtungen über den Einfluss des Wassers auf die Erdoberfläche durch Sedimentbildung, die entweder durch chemische Vorgänge bedingt und als Niederschlag bezeichnet wird — Kalktuffe, Süsswasserkalk, Tropfstein etc. — oder durch rein mechanisches Niedersinken in Folge der Schwere — Deltabildung, Dünen —. In der 3. Lieferung wird als weiterer Factor bezüglich der Umgestaltung unserer Erdoberfläche die bewegte Luft aufgestellt — Entstehung der Wüsten, Dünen —. Weiter wird der Einfluss der Pflanzen- und Thierwelt in dieser Richtung erörtert und dabei das massenhafte Auftreten der mikroskopischen, ganze Schichten bildenden, Kieselalgen hervorgehoben und die Torflager näher beschrieben. Uebergehend zur Thierwelt schildert Verf. die Thätigkeit der Korallen, die Entstehungsweise der Korallenriffe und Inseln in eingehender Weise. Eine weitere Umgestaltung der Erdoberfläche erfährt dieselbe durch den Vulkanismus, der mit allen durch denselben hervorgerufenen Erscheinungen in der 4. Lieferung behandelt wird. In der 5. werden dann aus dem Besprochenen die Folgerungen abgeleitet, die sich für eine unbefangene Darstellung der Geschichte der Erde ergeben und dabei auf das bedeutsame Werk von Charles Lyell „Geologie oder Entwickelungsgeschichte der Erde und ihrer Bewohner“ (Leipzig bei Dunker & Humblot, 5. Auflage) Bezug genommen. Der weitere Inhalt der 6. Lief. betrifft die Gesteinslehre oder Petrographie. Als fels- und gebirgsbildende werden Quarz, Feldspat und Glimmer, Augit und Hornblende, die Oxydationsstufen des Eisens, die Kreide, der Gyps, das Steinsalz, der Thon, die Braun- und Steinkohlen aufgeführt und dabei die Art und Weise hervorgehoben, wie sie sich zusammensetzen, ob sie für sich allein in mächtiger Ausdehnung ganze Gebirge bilden, oder sich mit mehreren andern zu einer Felsart verbinden. Weiter werden die Strukturformen und die Morphologie der Gesteine und anschliessend die wichtigsten, an der Bildung der Erdrinde betheiligten näher erörtert. Sie zerfallen in 1) krystallinische, 2) in Trümmergesteine und 3) in solche, die zu keiner der beiden Gruppen gezählt werden können. Den Schluss der Lieferung bildet die Lehre vom Bau der Erdrinde.

Die naturwissenschaftlich-populären Schriften Rossmässlers haben sich in Folge der klaren, fesselnden Sprache beim gebildeten Publikum leicht eingeführt und beliebt gemacht. Der Bearbeiter des vorliegenden Werkes hat es verstanden, diese Vorzüge zu wahren, dabei aber dem jetzigen Stande des Wissens Rechnung zu tragen und die Resultate neuer Forschung zu verwerthen. Die dem Text beigefügten zahlreichen, sauberen Illustrationen erleichtern das Verständniss, die äussere Ausstattung ist eine angemessene; der neuen Auflage ist somit eine freundliche Aufnahme zu wünschen und wird ihr auch voraussichtlich nicht fehlen.

Jena. *Bertram.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. November.[1]

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 21. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 21.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

Ausgegeben den 15. November.

C. Bücherschau.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaction (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mittheilungen an die Archiv-Verwaltung (Med.-Ass. Pusch in Dessau) einzusenden.

Im Selbstverlage des Vereins. — In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.

Anzeigen.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 21. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Pharmacie bei den alten Culturvölkern.

Von Apotheker Dr. Berendes in Goslar a/Harz.

2) bei den Aegyptern.

Das Nilland und seine Bewohner.

Aegypten,[1] dieses wunderbare Land, bildet einen schmalen Landstreifen im östlichen Afrika, der im Norden vom Meere, nach allen übrigen Seiten hin von unermesslichen Sand- und Felsenwüsten umgeben, einer langgestreckten Oase gleicht und nur im Norden an der vielarmigen Mündung des Nil sich etwas verbreitert. Das Klima ist fast ein tropisches zu nennen, besonders im südlicheren Theile des Nilthals, wo die fast acht Monate wehenden kühlenden Nordwinde nicht mehr solchen Einfluss haben, wie in Unter- und Mittelägypten; sonst ist es sehr regelmässig aber einförmig, weil es nur selten regnet. Da der Wechsel der Jahreszeiten so zu sagen vom Austreten des Nils bedingt wird, so ist er ein eigenthümlicher; es giebt eigentlich nur drei Jahreszeiten, die der Ueberschwemmung, die des lauen, frühlingsartigen Winters und die des glühend heissen Sommers. Ist die Fruchtbarkeit Aegyptens wegen seines Reichthums an Getreidearten (Weizen, Reis, Mais, Hirse, Linsen, Erbsen), ebenso an Hanf, Flachs, Baumwolle, sprüchwörtlich geworden, so sind die meisten Pflanzen doch Culturpflanzen, da die grossen Wüstenstrecken die Vegetation sehr beschränken. An Bäumen findet man besonders die Dattelpalme, die Sykomore, Akazie, Feige,

1) Koptisch Chemi (von Cham, dem Sohne Noas). Dieser Name hat Veranlassung gegeben, um das Wort „Chemie“ davon abzuleiten, weil diese bei den Aegyptern so früh oder zuerst geblüht habe — eine Ansicht, der auch Kopp in seiner Geschichte der Chemie nicht widerspricht.

den Maulbeerbaum und Südfrüchte. Vortrefflich gedeihen Zwiebeln, Melonen, Sesam, Mohn, Tabak, Sennesblätter, Indigo, Coloquinthen, Pfeffer und Zucker.

Unzählige über das ganze Land zerstreute Denkmäler, welche theils in Resten grossartiger Bauwerke, theils bildlichen Darstellungen, Hieroglyphen und schriftlichen Aufzeichnungen bestehen, bilden eine reiche Fundgrube der Künste und Wissenschaften und legen Zeugniss ab für die hohe Culturstufe, auf welcher das Volk schon in grauer Vorzeit gestanden haben muss, wie nicht minder von dem Einflusse, den dasselbe auf seine Nachkommen ausüben musste. Letzteres bestätigen die Schriften der Hebräer, Griechen und Römer.

Aegypten hat seine Bevölkerung wahrscheinlich schon fünf bis sechs Tausend Jahre vor unserer Zeitrechnung erhalten und zwar grösstentheils aus dem alten Aethiopien vom oberen Nil; die Aegypter selbst hielten sich für das älteste Volk der Erde, eine Meinung, die im Alterthume sehr verbreitet war.[1] Zur Zeit Abrahams (2000 J. v. Chr.) erscheint das Volk schon civilisirt. Es zeigt zwei ganz verschiedene Grundbestandtheile, denn auf den altägyptischen Bilderwerken und in den Mumien treffen wir Gestalten, welche theils den ausgeprägten Typus der kaukasischen, theils der Neger-Race offenbaren.

Die alten Aegypter haben grosse Aehnlichkeit mit den Hindus; jedoch tritt an die Stelle der überreichen Phantasie der letzteren bei dem Aegypter ein mehr nüchterner Verstand, ein klares, selbstbewusstes Wollen. Abgeschlossen durch die geographische Lage hat das Leben des Volkes eine eigenthümliche Gestaltung angenommen und bis in die späteste Zeit seiner Geschichte bewahrt; unter dem Einflusse der Ueberschwemmungen des Nils, denen das Land seine Fruchtbarkeit[2] verdankt, hatten alle Einrichtungen eine feste Grundlage, eine bestimmte Richtung. Das Leben jedes Einzelnen war durch das Kastenwesen je nach Geburt, Rang und Stand streng geregelt; die oberste dieser Kasten, die der Priester, wachte über der Ordnung und verrichtete den heiligen Dienst; das Gesetz des feier-

---

1) Vgl. Herod. II, 2. Auch Homer ergeht sich wiederholt in Lobreden über das hundertthorige Theben, es muss also lange vor ihm (900 J. v. Chr.) erbaut sein.

2) Aegypten hiess im Alterthume „die Kornkammer der Welt“.

lichen Ceremoniells sicherte ihnen ihre Würde und Achtung, die selbst die Könige nicht ausser Acht liessen. Hatte so das Leben des Aegypters seine feste Bahn, so suchte er ebenso dem Tode eine feste Gestalt zu geben, indem er den Leichnam, der nach der Theorie der Seelenwanderung einst von seiner abgeschiedenen Seele wieder neues Leben erhalten sollte, unverwesbar machte und ihm einen Ort, seiner Würde im Leben entsprechend, anwies.

Ihre Religion verehrte in der Gottheit nicht ein freies, geistiges Wesen, sondern eine Naturkraft, und personificirte diese zuerst in Thiergestalten; aus diesem Fetischismus entwickelte sich später der Dienst des Isis (Mond) und Osiris (Sonne), indem dieser die active zeugende Naturkraft, Isis aber die passive hervorbringende Kraft der Elemente darstellte. Ihnen gegenüber stand als zerstörendes Princip der Teyphon und Nephthys. Ausser ihnen hatten sie noch Horas, Serapis, Ammon u. a.

Als erster König wird Menes genannt, der Erbauer von Memphis und Gründer von Nilcanälen, vor ihm herrschten Götter und Halbgötter.

Wie alles Thun auf die Religion bezogen wurde, so steht auch die Medizin im innigsten Zusammenhange mit der Gottesverehrung, ihre Ausübung ist in den Händen der Priester.

Die Entstehung der Krankheiten wird feindlichen Dämonen zugeschrieben und ihre Heilung kann nur dann erfolgen, wenn die Macht des guten Geistes die menschliche Kunst unterstützt; daher werden neben den Heilmitteln Gebete und Beschwörungsformeln angewandt, ja diese oft noch für wirksamer gehalten, als die Arzenei selbst.

Die Arzeneikunde ist bei den Aegyptern schon in sehr früher Zeit geübt und in Blüthe gewesen; dieses entspricht nicht allein ihrem praktischen Sinn, namentlich wenn man erwägt, dass die sumpfigen und schlammigen Gegenden des Landes die Brutstätten vieler Krankheiten,[1] so der bekannten ägyptischen Augenkrankheit waren, sondern wir finden für das hohe Alter derselben vollgültige Beweise bei den Griechen. Diese berichten nämlich, dass von den Aegyptern Isis und Osiris als die Urheber der Medizin angesehen werden und dass die zwei und vierzig heiligen Bücher, von denen

1) Plin. h. n. XXVI, 1. 3 adveneruntque ex Aegypto genetrice talium vitiorum medici hanc solam operam adferentes magna sua praeda.

die sechs letzten, „Ambre" genannt, über den Bau des Menschen, von seinen Krankheiten, von den Augenkrankheiten, von den chirurgischen Operationen, von den Frauenkrankheiten und den Arzeneimitteln handeln, dem Sohne des Menes, Athotis, dem zweiten Könige zugeschrieben werden;[1] denn er sei ein Arzt gewesen, (*οὗ φέρονται βίβλοι ἀνατομικαί· ἰατρὸς γὰρ ἦν*). Von Homer wird Aegypten gepriesen als ein geradezu wunderbares Land, das voll sei von Arzeneikräutern (*τῇ πλεῖστα φέρει ζείδωρος ἄρουρα*) und wo jeder als Abkömmling des Päon (Sohn des Poseidon und der Hella) die Fähigkeit besitze, Arzt zu sein.[2] Herodot sagt: „es ist ganz voll von Aerzten".[3] Da er ferner berichtet, dass in Aegypten für verschiedene Krankheiten, die nach ihrem Sitze im menschlichen Körper eingetheilt und benannt werden, besondere Aerzte angestellt seien (*οἱ μὲν γὰρ ὀφθαλμῶν ἰητροὶ κατεστᾶσι, οἱ δὲ κεφαλῆς, οἱ δὲ ὀδόντων*)[4], so können wir annehmen, dass die Medizin sich sehr bald von der Priesterschaft emancipirt hat. Die Aerzte bildeten als unterste Kaste der Priester, die der Pastophoren, und waren nach dem Berichte des Diodorus Siculus (I, 82) verpflichtet, einem besonderen Gesetzbuche zu folgen. Sie befassten sich hauptsächlich mit der Anfertigung von Arzeneien und hiessen als solche „urma" (sacerdos medicamentarius)[5], dabei verstanden sie auch den Kranken zu beobachten und danach das Heilverfahren einzurichten. Hier stossen wir also auf die ersten Spuren einer gewissen Selbstständigkeit der Pharmacie. — Gehindert durch religiöse Gesetze, Anatomie zu treiben und so für die medizinische Wissenschaft die Grundlage zu erwerben, war ihnen ein eigentlich rationelles Verfahren verschlossen und mussten sie auf die Empirie beschränkt bleiben. Uebrigens muss hier die Ansicht, als hätten diese ägyptischen Aerzte hauptsächlich Zauberei und sonstige magische Künste getrieben, als ein Irrthum zurückgewiesen werden;[6] im Alterthume

1) Manetho in seiner Geschichte der Aegypter. Böckh S. 395 ff.; Galen kannte den Inhalt dieser Schriften, erklärt sie aber für „albernes Zeug" (*πᾶσαι λῆροι εἰσίν* — de facult. simpl. med. tom. XI. pag. 50).

2) Homer Od. IV, 229 ff.

3) Herod. II, 84.

4) Herod. l. c.

5) Papyr. Ebers, glossar. p. 57.

6) Der Ausdruck „magi" bei den lateinischen Schriftstellern bedeutet keineswegs immer „Zauberer", sondern vornehmlich „Gelehrter, Weiser".

war die Magie und die mit ihr im Bunde stehenden geheimen Künste streng verboten und wurden unter Ramses III. mit dem Tode bestraft. Erst später schlich sich dieses lächerliche Treiben in die Medizin ein, oder wie Plinius meint,[1] entwickelte sich aus ihr. Der König Osimandias hatte über die Thür zu seiner Bibliothek im Palaste zu Theben die Worte geschrieben: „Pharmacie der Seele“, eine Metapher, welche beweist, dass nicht allein die Pharmacie, die Arzeneikunde getrieben wurde, sondern dass dieselbe sich hoher Achtung erfreute.

Die ägyptischen Aerzte waren bis zu der Zeit, dass die griechische Wissenschaft den Vorrang einnahm, also bis etwa 500 v. Chr., die berühmtesten des Alterthums;[2] besonders standen die Augenärzte in so hohem Ansehen, dass sie an fremde Höfe berufen wurden.[3]

Papyros Ebers.

Von der grössten Wichtigkeit für die Geschichte der altägyptischen Medizin ist die Auffindung mehrerer Papyros, namentlich desjenigen, der nach seinem Erwerber, Herrn Prof. Dr. Georg Ebers, der Papyros Ebers genannt wird.[4] Er gewährt uns einen klaren Blick in die materia medica der Aegypter und giebt uns eine deutliche Uebersicht über ihre Arzeneimittel, deren Zusammensetzung und Anwendung.

Das ganze, sehr wohl erhaltene, in schönen Buchstaben abgefasste altehrwürdige Schriftstück besteht aus einer einzigen Rolle des schönsten gelben Papyros. Seine Höhe beträgt 30 Centimeter, sein beschriebener Theil 20,3 Meter. Zu seiner Herstellung hat nach Prof. Schenk das Fibrovasalgewebe mit seinem es umgebenden Parenchym, ein Gewebe, das gewöhnlich Mark des Stengels genannt wird, von Cyperus Papyrus gedient. Es wurden dünne Scheiben davon geschnitten und je zwei oder drei so aufeinander gelegt, dass die Fibrovasalbündel (die Fasern) sich kreuzten, und durch Klebstoff (Gummi) verbunden. Der Text ist niedergeschrieben in 110 Colum-

---

1) Plin. h. n. XXX, 1 natam primum e medicina nemo dubitat (sc. magicen).

2) vgl. Plin. XXVI, 1. 3; XXIX, 4. 30.

3) vgl. Herod. III, 132.

4) Ebers brachte denselben von einer Reise nach Aegypten im Winter 1872—73 mit; vgl. Augsb. Allgem. Zeitg. 1873 Nr. 114 Beil.

nen; jede Seite, durchschnittlich 21 Centim. breit, enthält 22 Zeilen und die Seitenzahl, welche in der Mitte über dem Text als schöne hieratische Ziffer angebracht ist. Die Schreibart ist von rechts nach links, der fortlaufende Text mit schwarzer, die Anfänge der Abschnitte sind mit rother Dinte geschrieben, oder vielmehr gemalt. Ebers setzt die Aufzeichnung dieses hermetischen Buches in das 17. Jahrh. v. Chr., die eigentliche Abfassung aber in noch frühere Zeit. Als Ort der Entstehung des Papyros weiset Ebers Theben nach, ebenso stellt er es als eine Thatsache hin, dass derselbe zu Heilzwecken benutzt sei; dies beweisen gewisse Randbemerkungen „gut“ oder „gut zu bereiten“, auch spricht dafür die Aeusserung des Diodorus Siculus (I, 82): „Denn die Aerzte werden vom Staate besoldet und bei der Heilung haben sie sich nach einem geschriebenen Gesetze zu richten, das von vielen der berühmtesten alten Aerzte verfasst ist. Befolgen sie nun diese Gesetze, die aus dem heiligen Buche vorgelesen werden, so sind sie ohne Schuld und vor jedem Vorwurf geschützt, auch wenn sie den Kranken nicht zu retten vermögen; wenn sie aber gegen die erwähnte Vorschrift handeln, so können sie auf Leben und Tod angeklagt werden.“ Seite 103 enthält folgende Angabe: „Gefunden ward es (das Buch) in den Schriften unter den Füssen des Anubis zu Sechem (Letopolis), zurückgeführt wird es zu der Majestät des Königs von Ober- und Unterägypten Zajati.“ Es nennt sich selbst „das Buch vom Bereiten der Arzeneien für alle Körpertheile von Personen“. Die meisten Recepte folgen schlechtweg dem Namen der Krankheit, gegen die sie angewendet werden sollen, während andere geradezu als von der Gottheit selbst erfunden und empfohlen angeführt werden. Dies gilt namentlich von den Recepten gegen die Krankheiten des Ra, von denen eins der Göttin Tefnut, ein anderes dem Gott Seb, ein drittes der Göttin Nut zugeschrieben wird; Isis componirte das ihrige, als das Haupt des Ra krank war.

Die erste Seite des Papyros E. enthält die Einleitung, in welcher das religiöse Element vorwiegt, sie zerfällt in vier Abschnitte. Der erste giebt den Ursprung des Buches an: „Es beginnt das Buch vom Bereiten der Arzeneien für alle Körpertheile eines Patienten. Hervorgegangen bin ich aus Heliopolis mit den Grossen von Het-aat, den Herren des Schutzes, den Gebietern der Ewigkeit und Rettung. Hervorgegangen bin ich aus Sais mit mütterlichen Göttinnen, die mir ihren Schutz verliehen.

Im zweiten lernen wir Ra und Tot als die Hauptvernichter der Dämonen kennen; es heisst dort: „So viel Capitel da sind von diesem meinem Haupte, von diesem Halse, von diesen Armen, von diesem Fleische, von diesen Gliedern, um zu strafen die Zauberei der Obersten derer, welche einflössen das Uebel in dieses mein Fleisch zaubernd über diese meine Glieder, dass es eindringt in dieses mein Fleisch, in diesen meinen Kopf u. s. w., so oft erbarmt sich Ra, welcher spricht: Ich behüte ihn vor seinen Feinden. Sein Führer nun aber ist Thuti (Tot oder Hermes), der theilhaftig macht seiner Rede, der die Bücher macht, der Erleuchtung schenkt den Schriftgelehrten und Aerzten, welche sich in seiner Nachfolge befinden, um zu erlösen."

Im dritten folgt die Beschwörung, welche bei der Bereitung der Medikamente gesprochen werden soll: „Worte zu sprechen bei der Bereitung der Arzeneien für alle Körpertheile einer Person, welche krank ist. Der Ordnung gemäss und häufig. Dies ist das Buch von der Lösung aller Krankheiten. Möge mich Isis erlösen, sowie sie Horus erlösete durch Isis von den Leiden, die ihm angethan hatte sein Bruder Set, da er seinen Vater tödtete. O Isis, grosse Zauberin, erlöse mich, befreie mich von allen bösen, schlimmen und rothen (typhonischen) Dingen, von dem Gotte und der Göttin der mörderischen Krankheiten und der Unreinheiten jeder Art, die sich auf mich stürzen u. s. w."

Der letzte Abschnitt handelt vom Gebrauche der Medizin. „Soviele Capitel da sind, heisst es, der Ordnung gemäss und häufig. Das Capitel vom Trinken der Arzeneien. Es nahen die Arzeneien, es nahet die Vertreibung von allerlei in diesem meinem Herzen, in diesen meinen Gliedern. Mächtig sind die Zauber über die Arzeneien. Von vorn. Denke ich dann nicht daran, wie da geführt wurden Set und Horus zu der grossen Halle von Heliopolis (On), damit man Rath pflöge über die Hoden des Set und Horus gesund werde, gleichwie er gewesen auf Erden. Nun vollbringt er alles, was ihm beliebt, wie diejenigen unter den Göttern, welche dort sind. Worte zu sprechen beim Trinken der Arzeneien. Der Ordnung gemäss, häufig."

Anfang des Buches von den Arzeneien.

Die Krankheiten im Leibe zu beseitigen:

Körner der Theni-Pflanze mit Essig durchzurühren und von dem Patienten zu trinken.

Desgl. für den kranken Bauch:

Kümmel $^1/_{64}$ Drachme,
Gänseschmalz $^1/_8$ Drachme,
Milch 1 tena.

Zu kochen, auszuschütten und zu geniessen.

Desgleichen:

Granatenkörner $^1/_8$ Drachme,
Sykomorenfeigen $^1/_8$ Drachme,
Bier 1 tena.

Zu behandeln wie oben.

Arzenei für die Leibesöffnung:

Milch $^1/_3$ tena,
Nequant-Pulver $^1/_4$ Drachme,
Honig $^1/_4$ Drachme.

Zu kochen, auszuschütten, zu essen. Für 4 Tage.

Desgl. um zu bewirken das Harnen:

Honig 1
Pulverisirte Johannisbrotschoten 1
Pulver von vitex agens . . . 1
} zu gleichen Theilen.

Daraus eine Kugel zu machen.

Mittel zum Abführen:

Sen ta $^1/_8$ Drachme,
Honig $^1/_8$ Drachme,
} in Eins zu bringen und zu essen.

In 103 Hauptabschnitten behandelt der Papyros folgende Krankheiten: Zunächst die Störungen in der Entleerung des Leibes in vielen Kapiteln. Seite 16 beginnen die Mittel gegen die in Aegypten so häufig auftretenden Eingeweidewürmer, denen mehrere Mittel gegen entzündliche Krankheiten und Hämorrhoidalleiden folgen. Es wird gelehrt, den Brand in den Eingeweiden zu heilen, zu brechen den Zauber im Leibe, zu brechen die Gluth der Geschwüre am Körper und dieselben abzuhalten. Es wird gelehrt die Magenbeschwerden zu heilen und die Krankheit des oberen Magenmundes, zu beseitigen die Uebel im Bauche und Herzen (Magen). „Arzeneien bereitet für Ra" lautet ein besonderes Kapitel, ihm schliessen sich die erwähnten, von gewissen Gottheiten gegen das Kopfleiden des Ra zusammengesetzten Recepte an. Weiter folgt ein Verzeichniss der verschiedenen Verwendungen des Tegem-Baumes, dann kommen Arzeneien zur Beseitigung der Ansammlung des Harns und der

Krankheiten des Unterleibes, solche, um den Magen zu veranlassen, die Speisen anzunehmen, um die Drüsen in den Weichen fallen zu lassen, zum Vertreiben der Uebelkeit und zum Tödten der Kehu-Milben.

Das Buch von den Augen; es enthält sehr interessante Kapitel: so wird gelehrt, was man thut gegen die Auswüchse in den Blutgefässen in den Augen, gegen die Verschleierung des Auges, das Thränen oder Eitern des Auges; es wird gehandelt von der Sehkraft und deren Herstellung, dem Blenden im Auge, der Entzündung am Auge, von dem „Oeffnen des Gesichtes in den Pupillen hinter dem Auge", von dem Blut in und über den Augen, von der Feuchtigkeit in den Augen, von der Triefäugigkeit, von dem teχem, das sich festsetzt im Auge und dem Auswuchs (χent) im Auge. Ein Leiden wird das „Krokodil im Auge" genannt, ein anderes das Steigen des Wassers in die Augen. Es werden Mittel angegeben gegen die erkrankten Blutadern im Auge, gegen Schwach (Kurz-) sichtigkeit und um die Sehkraft zu erfrischen; eins der Mittel soll im Ohr angewendet werden. Mehrere Salben sollen gebraucht, eine darf nur im dritten Wintermonat, eine andere vom ersten bis zweiten Wintermonat, eine dritte soll in allen drei Jahreszeiten angewandt werden. Um das Gesicht zu öffnen und zu schärfen, wird eine Salbe vorgeschlagen, eine andere, „um die finsteren Schatten und die schädlichen Zufälle, wie sie an den Augen vorkommen", zu heilen; ein eigenes Mittel soll verhindern, dass nicht Haare in's Auge wachsen, nachdem es sich entzündet hat. Hiernach giebt der Autor Arzeneien zur Beseitigung der Geschwüre am Kopf, um das Grauwerden der Haare zu verhindern und zur Behandlung des Haars, Haarwuchsmittel. Weiter wendet er sich zur Behandlung des „merset" (ein Theil der Eingeweide), führt Arzeneien an gegen den Krebs, zur Heilung von Wunden, die dem Körper geschlagen sind, zur Vertreibung fistulöser Löcher, Mittel zur Vertreibung der Schärfe, Krätze und zur Beruhigung des Juckens. Besonders behandelt werden die Krankheiten des Beines, es werden Einreibungen vorgeschlagen für den Beinbruch, für Schenkel- und Fussleiden giebt es eigene Rezepte, ebenso gegen die Schwäche und Mattigkeit der Beine. Dann folgen Arzeneien gegen die Krankheiten des Rückens oder Rückgrates, Salben, um die „metu", Nerven, zu kräftigen und Arzeneien zur Heilung der Nerven, desgleichen zum Vertreiben der Krankheiten der Zunge und der Sepen-Entzündung, welche den Körper eines Patienten

oder einer Patientin befällt. Nachdem dann die Krankheiten der Zähne besprochen sind und der Autor inzwischen Mittel zur Vertreibung der Läuse und Flöhe angegeben hat, wendet er sich weiter zu den Krankheiten der Nase und des Ohres. Grosses Interesse bieten die nun folgenden Abschnitte, welche von den Krankheiten der Frau, oder wie der Aegypter sich ausdrückt, der „Herrin des Hauses" handeln. Von dieser wendet er sich zum Hause selbst und giebt Mittel an zu dessen Reinhaltung, zur Vertreibung des Ungeziefers. — Wie im ganzen Orient, so auch in Aegypten wurde auf die Conservirung der Gesundheit durch diätetische Mittel, Bäder u. dgl. grosser Werth gelegt — er giebt ein Recept zu dem auch in Griechenland berühmt gewordenen Räucherungsmittel, „Kyphi", um den Geruch des Hauses und der Kleider angenehm zu machen. Endlich folgt in den letzten Abschnitten das Geheimbuch des Arztes, die Wissenschaft vom Gange des Herzens und die Wissenschaft vom Herzen, und das Buch von der Heilung der uχetu, Schmerzen im ganzen Leibe eines Patienten, von dem es heisst, dass es im Beginne der Pharaonen-Geschichte, in jener frühen Zeit, die der Regierung des Menes folgte, entstanden sei.

Dieser Passus, welcher auf der Rückseite des Papyros Ebers steht, stimmt genau mit dem gleichen Abschnitt im Berliner Papyros, so dass die gegründete Vermuthung vorliegt, entweder habe der Papyros Ebers dem Verfasser des Berliner Papyros vorgelegen, oder beide haben dieselbe Quelle benutzt.

Bei manchen Recepten sind Gewichte und Maasse angegeben, bei manchen fehlen dieselben. Die Gewichte sind ausgedrückt durch Punkte über den Zahlen, während die Hohlmaasse durch die Zeichen

ˀ|, ʒ, +, +ᑫ, +ʒ, ++, +≚, +ˀ|

ausgedrückt werden.

Bei den Gewichten treten immer die Zahlen 8, 16, 32 und 64 auf, was Ebers folgendermaassen erklärt. Die von dem alten gelehrten Arzte benutzte Einheit ist in Beziehung zu bringen mit dem späteren arabischen „Dirhem" oder der „Drachme". Diese enthielt $47\,^5/_8$ bis 48 englische Gran, zerfällt (auch heute) nach Lane, dem zuverlässigsten Gewährsmann in diesen Dingen, in 64 Theile, welche „Kamhak", Weizenkorn, genannt werden, von denen 4 auf ein Kirat gehen. Da nun $^1/_{64}$ Drachme oder 1 Weizenkorn

für manche Mittel vorgeschrieben wird, bei denen man die Anwendung von grösseren Dosen erwarten sollte, so in dem angeführten Recepte: $^1/_{64}$ Dr. Cuminum zu 0,6 Liter Milch, so scheint es, als wäre hier nicht die einfache, sondern die Doppeldrachme oder Didrachme gemeint, um so mehr, als im Koptischen dasselbe Wort ϨΙⲦⲒ sowohl die Drachme, als Didrachme bezeichnet. Diese Vermuthung wird dadurch gestützt, dass das Zeichen ʒ, welches kaum etwas anderes, als die Hälfte des Hohlmaasses tenat, bezeichnen kann, auch ausnahmsweise als die Hälfte unserer Gewichtseinheit vorzukommen scheint; ein ähnliches Zeichen bedeutet in der Receptirkunst der späteren Zeit 1 Drachme oder die Hälfte der Didrachme.

$^1/_8$	bedeutet also	$^1/_8$ Didrachme	= 16 Kamhak	= 4 Kirat,
$^1/_{16}$	- -	$^1/_{16}$ -	= 8 -	= 2 -
$^1/_{32}$	- -	$^1/_{32}$ -	= 4 -	= 1 -
$^1/_{64}$	- -	$^1/_{64}$ -	= 2 -	= $^1/_2$ -

Dieses sind die kleinsten Gewichtstheile; zu ihnen kommen als grössere ↰ $^1/_2$ (dafür auch ausnahmsweise ʒ) Didrachme oder 1 Drachme (Dirhem) × $^1/_4$ Didrachme oder $^1/_2$ Drachme, endlich werden, wo es sich um grössere Quantitäten handelt, 1, 2, $2^1/_2$, 3, 4 und 6 Didrachmen oder Doppeldirrhem vorgeschrieben.

Bei dem Hohlmaasse tritt als Einheit das ˃|, tenat, auf, von dem vorkamen ʒ oder ↰ $^1/_2$, + $^1/_3$, +↰ $^1/_2$ $^1/_3$ = $^5/_6$, +ʒ $^1/_3$ $^1/_2$ = $^5/_6$, ++ $^1/_3$ $^1/_3$ = $^2/_3$, + ⪯ $^1/_3$ $^1/_4$ = $^7/_{12}$, × ʒ $^1/_4$ $^1/_2$ = $^3/_4$. Das Tenat muss nach Dümichen zu 0,6 Liter gerechnet werden. Wo sämmtliche Medicamente eines Receptes mit 1 bezeichnet sind, scheint „zu gleichen Theilen“ gemeint zu sein; auch wird dieses durch „matet“, (aña, *ἀνά*) ausgedrückt. Ein Gefäss, welches 0,45 Liter fasste, hiess hennu.

Das oben erwähnte Kyphi-Recept lautet, wie es im Papyros niedergeschrieben ist:

Kyphi bereitet um angenehm zu machen den Geruch des Hauses oder der Kleider

Myrrhen trockene	kenen nenijuben
	zerstossene. Gestalte zu
Wachholderbeeren	einer Substanz, geben dort ans Feuer. Anders zu
Weihrauch	machen für Frauen davon geben dieses Recept nach
Kau	Vorschrift dieser mit Honig kochen, mischen, gestal-
Mastixzweige	ten zu Kügelchen. Sie räuchern mit ihnen, sodann
Bockshorn	machen sie Mundpillen aus ihnen, um angenehm zu
Hebut aus Nordsyrien	machen den Geruch ihres Mundes.
inekuun	
Rosinen?	

Wie leicht ersichtlich, werden die Namen der einzelnen Mittel untereinandergeschrieben zuerst aufgeführt, daneben wird dann die pharmaceutische Technik angegeben. In gutem Deutsch würde das Rezept lauten: „Kyphi, bereitet, um den Geruch des Hauses oder der Kleider angenehm zu machen. Nimm: trockene Myrrhen, Wachholderbeeren, Weihrauch, Kau (?), Mastixzweige, Bockshorn, Nebut aus Nordsyrien, inekuun (?), Rosinen. Diese sind zu zerreiben und in Eins zu mischen und an's Feuer zu stellen. Ein anderes für die Frauen ist herzustellen, indem man dem nach obiger Vorschrift bereiteten Mittel einen Zusatz von Honig giebt, es kocht, mischt und zu Kügelchen formt. Sie räuchern damit. Sodann macht man Mundpillen daraus, um den Geruch des Mundes angenehm zu machen. [1]

Da manche Krankheitsformen und ihre Medikamente verschwunden sind, deren Namen sich in den neueren Sprachformen des Koptischen nicht mehr nachweisen lassen, so wird die Schwierigkeit klar, mit welcher die Entzifferung des werthvollen Fundes verknüpft ist. [2]

Eine nicht minder wichtige Urkunde über ägyptische Arzneimittellehre besitzen wir in dem Papyros des Berliner Museums. Er wurde nebst noch einem kleineren Papyros in einem Kruge verschlossen bei den Pyramiden von Sakaroh zu Memphis drei Meter unter der Erde gefunden. (Die übrigen sonst noch aufbewahrten Papyros, im Leydener Museum, im British Museum zu London, im Museum des Louvre zu Paris, in den Manuscriptensammlungen des Cardinals Borgia zu Veletri dürften von geringerer Bedeutung für uns sein.) Von dem genannten kleineren ist nur die erste Zeile sichtbar; der grössere, gut erhaltene, ist vollständig aufgerollt 5 Meter lang und umfasst 22 Seiten. [3] Sein Hauptinhalt besteht, wie der des Papyros Ebers gleichfalls aus Rezepten gegen innere und äussere Krankheiten. Die Arzeneien sind vorwiegend aus dem Pflanzen- und Thierreiche genommen.

---

1) Papyros Ebers in der Einleitung.

2) Herr Dr. Ebers spricht sich in einer brieflichen Mittheilung d. d. 25. März d. J. dahin aus, dass noch zwei Jahre vergehen würden, ehe er die vollständige Uebersetzung seines Papyros fertig gestellt habe.

3) Vgl. G. Brugsch, Ueber die medizinischen Kenntnisse der alten Aegypter und über ein medizinisches Manuscript des Berliner Museums. Allg. Monatsschr. f. Wissensch. u. Liter. 1853. S. 44 ff.

Von den in beiden Urkunden vorkommenden Mitteln seien folgende erwähnt; aus dem Thierreiche: Milch „artet“ von Frauen, Ziegen und Kühen, Urin „muit, tatit“ von Männern und Frauen, Excremente „sau“ des Hundes, der Katze, des Löwen, Krokodils, Galle „as“ vom Ochsen, Fette von Thieren „mereth“, Oel „aakt“, ein sehr beliebtes Mittel, Eingeweidetheile „amem“ von Fischen, Schlangen und anderen Thieren, eine Fischart „atu“ (nach Birsh der Krebs), das Blut „senef“ vieler Thiere, ein Sumpfvogel „sesefau“, das Gehirn „utet“ von Thieren, ein Käfer „cheper“, auch die Schale der Schildkröte „peqit oder paqit“; im grössten Ansehen stand der Honig „aft“ von apis mellif. Die vielfache Anwendung von Thieren und thierischen Substanzen ist nicht ihrer grösseren Heilkraft, sondern dem Umstande zuzuschreiben, dass die damalige Unwissenheit dem Arzte erlaubte, durch Anwendung ekelhafter Arzeneimittel auf die Einbildung des Kranken einzuwirken und so eine Veränderung in seinem Krankheitszustande herbeizuführen, was auf andere Weise ihnen nicht möglich war.

Das Pflanzenreich ist unter den Arzeneimitteln sehr stark vertreten: die Tamariske „aser“, der Calmus „auqt“. Samen und Kraut einer Pflanze „amamu“, Myrrhe „anti“, Pistacia terebinthus „aru“, Cuminum „tessnen“, Mandragora „netem“, Absinthium „sam“, Linum „sara“ (σάρι oder σαρὶν der alten griechischen Schriftsteller), der Mastixbaum,[1] Helxine „hepapat“ (ἄπαπ des Didicor.), Nymphaea lotus (Unger), Lilium „sesen“,[2] Wachholderbeeren „seni“, Sesamum „semsemt“, Coriander „sau“,[3] Foenum graecum „sabit“, Ihus „sebt“, Cucumis melo „sept“, die Sykomore „neht“, Aloe „theas“, Ceratonia siliqua „uan“, Crocus „matet“, Balsam „netr-senter“, Ricinus „qaqa“ (κικι Herodot II, 94), das Oel bereiten sie durch Zerkleinern der Früchte auf Mühlen und Auspressen in Presskörben, Diosc. I, 31, Dattelhonig „benau“, ein Harz „gemait“ aus Arabien. Sehr beliebt war der Gebrauch des Palmweins, Essigs und des Bieres „heqt“ (ζῦθος), dessen Erfindung den Aegyptern zugeschrieben wird.[4] Als Narcotica gebrauchten sie das Opium, dessen Bereitung nach Galen dem Thot selbst als Erfindung zugeschrieben wird, während

1) vgl. Plin. h. n. XVI, 56 u. XXII, 17.
2) Plin. h. n. XXIII, 2. 2.
3) Plin. XX, 20. 82.
4) vgl. Plin. h. n. XXII, 25. 82.

dessen Schüler den armenischen Bolus und dessen Anwendung bei Behandlung der Wassersucht entdeckt haben soll,[1] ferner die Meerzwiebel und „seter" einen Trank „potus, qui somnum conciliat". Wie im ganzen Orient, so war auch Cannabis indica bei den Aegyptern sehr beliebt, aus dem sie den berauschenden Haschisch und die Fröhlichkeitspillen, die auch bei den Sanscritschriftstellern schon unter dem Namen „Gondschokiri" vorkommen, darstellen. Sie genossen die Pillen nach der Mahlzeit zum Wein, um sich in angenehme Stimmung zu versetzen. Dies bestätigt Galen mit den Worten: *ὅμως δ' οὖν καὶ τοῦτό τινες ἐσθίουσιν φρύττοντες ἅμα τοῖς ἄλλοις τραγήμασι· ὀνομάζω δηλονότι τραγήματα τὰ περὶ τὸ δεῖπνον ἐσθιόμενα τῆς ἐπὶ τῷ πίνειν ἡδονῆς ἕνεκα.*[2]

Die ägyptische Eichel *βαλάνος αἰγύπτιος*: die äussere Schale ist sehr scharf, das Innere enthält ein mildes Oel, die Rinde der Wurzel hat die Schärfe des Rettigs, dem sie auch im Geruch und Geschmack gleich kommt. Die Mandragora lieferte in der Wurzel und den Früchten geschätzte Arzeneimittel, indem von beiden der Saft vielfache Anwendung hatte. Der aus der Wurzel nach einem Einschnitte gewonnene Saft wurde für wirksamer gehalten. Nach dem Genusse schlief der Mensch in der Stellung, welche er beim Einnehmen des Mittels hatte, 3 oder 4 Stunden ohne Gefühl. Daher wandten die Aerzte dasselbe an bei Operationen.[3]

Unter den Giften finden wir die Helicacabus, eine Strychnosart (Dorcynium Dioscor. IV, 64), Solanum furiosum, von dessen Saft 4 Drachmen den Tod bringen, und Cicuta.

Das Mineralreich liefert nur wenige Mittel; es sind Salz „hemat", nitrum „hesmen", bedeutet bei den Schriftstellern des Alterthums „Natrum", das nether der Hebräer; das erstere wurde durch Verdunsten des Seewassers und aus dem Nilwasser mittelst Salinen gewonnen, wie solche bei Memphis in Betrieb waren. Als das beste galt dasjenige, welches eine gewisse Fettigkeit hatte (olei quandam pinguitudinem), worunter Plinius die Reinheit zu verstehen scheint, denn er fügt hinzu, dass es sehr oft mit Thon und Schalen von Seethieren verfälscht werde.[4] Es fand in unzähligen Fällen inner-

---

1) Galen, de simpl. med. facult. IX, 2.

2) Galen *περὶ τροφῶν δυναμέως*, E. Kühn VI. p. 550.

3) vgl. Dioscor. IV, 65.

4) Plin. h. n. XXXI, 7. 42.

liche sowohl als äusserliche Anwendung. Das Natron bereiteten die Aegypter gleichfalls in eigenen Fabriken, Natronsalinen (nitrariae); die bedeutendsten dieser Anlagen befanden sich gleichfalls zu Memphis und Naucratis, erstere Stadt lieferte aber das schlechteste Salz. Das beste und reinste hiess spuma oder flos nitri; auch dieses wurde häufig verfälscht mit Kalk, was aber durch den Geschmack bald erkannt wurde.[1] Salmiak bereiteten sie durch Verbrennen von Kameelmist. Von den Metallen nennt der Papyros das Blei „tehtet", Eisen „art-pet", Kupfer „asemu" (als cyprium nach Le Page Renout, ἔλεκτρος nach Lepsius) stibium „stem, setemt", ferner „ahem" und „ehenti", Metalle, welche aus Arabien eingeführt wurden.

Die Anwendung der Arzneimittel geschah in Form von Tränken „neht", Decocten, Mixturen „abecht", Pillen „pait", Pastillen „apeput, nehep", Kugeln „suat" „nennu", Pulvern „heit", Salben „heneb", Cataplasmen „ama, nechem", Kugeln (globuli unguentarii) „met", Pflastern „uret", Collyrien „stem", häufig mit der Bezeichnung „am Morgen, am Abend" u. s. w.

Als specifische Mittel gegen besondere Krankheiten führt der Berliner Papyros folgende auf: Gegen den Wurm, Bandwurm (ein in Aegypten häufiges Uebel) den abgekochten und wieder abgekühlten Saft von einem Baume „Chebcheb", gegen Drüsenanschwellungen Umschläge von Nitrum mit Getreide, gegen leidende Brust Auflegen von Ochsengalle mit den Excrementen des Vogel „Tef"; gegen Entzündung „Hmaou" dienten Einreibungen mit Urin von Frauen und Eselskoth, gegen eichelartige Geschwülste Umschläge von Honig. Gegen die „uchetu", welche in den beiden medizinischen Documenten als eine schauderhafte Krankheit geschildert werden, finden sich ausser dem Abschaben der achetu an den Schenkeln mittelst eines Messers aus Cypressenholz, Tränke und Klystiere angegeben. Ferner gebrauchten sie Rettig mit Salz, um das Erbrechen zu erleichtern, den Saft von Cichorium Intubus mit Oel und Essig gegen Kopfschmerzen, mit Wein gegen Blasenleiden.[2] Mentha „naaa, nauau" mit Wasser, welches zum Bereiten der Arzeneien verwandt den Namen „mu" führt, gegen Bauchschmerzen, den Dosten, Coriander, Carduus, Crecon (Carth. tinct.) gegen den Biss wilder Thiere, Cyperus gegen Schlangenbiss, Urinverhaltung, Blähungen, mit Wein

1) Plin. l. c. 10.

2) vgl. Plin. h. n. XXI, 15. 52 u. an andern O.

und Essig als Cataplasma auf Geschwüre, namentlich Magengeschwüre, Chrysanthemum mit Wein gegen Blasen- und Unterleibsleiden, Uterusleiden der Frauen, mit Honig als Salbe gegen Brandwunden, Aethali (Cyperus esculentus L.) diente mit Essig und Honig gegen Hartleibigkeit und Nierenkrankheit, der Same von Urtica als Gegengift gegen Cicuta, der Same von Lotometra (eine Lotosart) gegen Stuhlzwang, Dysenterie und Bauchkrankheiten, eine Feigenart, sycaminus „nebes" gegen Fieber, der Balsam (Bals. gilead.) war ein Mittel gegen die Unfruchtbarkeit der Frauen. Für ein vortreffliches Wurmmittel galt und gilt noch heute Trigonella foenum graecum. Die ganze Pflanze wird nicht allein den Thieren als Futter gegeben, sondern auch von den Menschen mit Vorliebe verzehrt; man lässt die Körner schiessen und isst die bittern Schösslinge, welche in Bündeln auf der Strasse verkauft werden; auch werden die Früchte geröstet und im Aufguss mit Limonensaft genossen.[1] Ebenso war ein vorzügliches Anthelminthicum Absinthium marinum (seriphium), es wurde entweder gekocht allein oder mit Reis und Honig gegeben.[2] Die Frucht der Tamariske diente als Adstringens, ebenso der Same von Acacia alba, nigra und viridis; auch erwähnt Hippocrates (de morbis mulier.) eine aus der Blüthe der Acacia bereitete Salbe, *αἰγύπτιον μῦρον*. Der eingedickte Saft aus Samen und Blättern war berühmt als Mittel bei Augenkrankheiten.[3] Eine andere ägyptische Salbe war das „Metopium" und bestand aus bitteren Mandeln, Cardamom, Kalmus, oleum omphacinum (olivar. optim.), Juncus odoratus, Honig, Wein, Myrrhe, Balsamfrucht und Galbanum. Diosc. I, 78. Von grosser Wichtigkeit für die Arzeneimittellehre war die Dattelpalme und der Maulbeerbaum; der Saft der ersteren wurde zur Stärkung genossen, die frischen Früchte zerquetscht auf den Magen eingerieben oder mit Wachs zusammengeschmolzen auf den Bauch und die Blasengegend gelegt; die Asche der gebrannten Früchte fand zu verschiedenen Collyrien Verwendung, die zarte Rinde mit Wachs und Harz zusammen heilte die Krätze. Der Saft der Maulbeere wird bei verschiedenen Uebeln als Heilmittel genannt, so gegen Fieber; auch wurde er in einem kupfernen Gefässe bis zur Honigconsistenz eingedickt, dann Myrrhe und Cypressen-

---

1) Sonnini, Ober- und Unterägypten I, p. 235. Leipzig 1806.
2) Dioscor. III, 25.
3) vgl. Dioscor. I, 112.

pulver zugesetzt und an der Sonne gedörrt, indem die Masse dreimal am Tage mit einem Spatel durchgemischt wurde. Bei Augenkrankheiten fand der Ebenholzbaum (ebenus) „bettuqa“ vielfache Anwendung, und zwar wurde das fein geraspelte Holz mit Wein macerirt einen Tag und eine Nacht, gut durchgerührt und als Collyrium gebraucht.[1] Höchst bemerkenswerth ist das, was Plinius[2] über Corchorus (C. olitorius L.), eine schlechte Gemüseart berichtet, welche in Alexandrien als Speise diente. Der Saft derselben soll vor der Blüthe gegen Schlangenbiss, verschiedene Hautkrankheiten und — Verdunkelung der Augen — gebraucht werden; auch besitzt dieselbe die Eigenschaft, die Pupillen zu erweitern.

Die Rosen genossen den Ruf eines Universalmittels; sie scheinen aber keine grosse Cultur gehabt zu haben, da es ausdrücklich heisst, dass die Pflanzen in Aegypten des Klimas wegen nicht viel Wohlgeruch hätten.[3] Theophrast giebt für den Mangel an wohlriechenden Blüthen die zu grosse und häufige Menge von Thau an, welcher in Aegypten fällt.[4]

Auch die Musik und den Gesang zogen sie unter ihre Heilmittel; es gab Sängerfamilien in allen Tempeln und die heiligen Bücher der Sänger enthielten Anrufungen und Loblieder der Götter; den Gesang begleiteten sie mit der Harfe.

Um die Heilung zu erflehen oder zum Danke für erfolgte Befreiung von einer Krankheit pflegten die Aegypter in Elfenbein oder Metall geschnitzte Bilder der erkrankten Theile, Beine, Hände, Ohren u. s. w. im Tempel aufzuhängen, wie solche vielfach in den Gräbern und Tempelresten gefunden sind.[5]

Wie anfangs bereits angedeutet, bestand die Bestattung der Todten bei den Aegyptern in der Mumificirung der Leiche. Es geschah dies auf folgende Weise:[6] Die Leiche wurde dem für das

---

1) vgl. Dioscor. I, 108.

2) vgl. Plin. h. n. XXV. 13. Anagillida aliqui corchorum vocant, duo genera ejus, mas et femina..... utriusque succus oculorum caliginem discutit..... pupillas dilatat et ideo hoc inunguntur, ante quibus paracentesis fit. Jumentorum quoque oculis medetur.

3) Plin. h. n. XXI, 11 (40) und 6 (18).

4) h. pl. II, 18 (10).

5) Ich weise hier auf einen ähnlichen Gebrauch noch heutzutage an den Wallfahrtsorten hin.

6) Herod. II, 86.

Geschäft des Einbalsamirens besonders angestellten ταριχευτὴς übergeben; nachdem von dem Vorzeichner (γραμματεὺς) die Richtung des Schnittes angegeben war, wurde dieser von dem Aufschlitzer, παρασχίστης, mit einem spitzen Steine, dem sogenannten λίθος Αἰθιοπικὸς ausgeführt. Mittelst eines eisernen Hakens (σκωλιὸς σίδηρος) wurde dann das Gehirn durch die Nasenlöcher (?) ausgezogen und die Hirnschale mit Spezereien angefüllt. Nach Entfernung der Eingeweide aus dem Körper wurde dieser gehörig gereinigt, mit Palmwein ausgespült und gleichfalls mit zerriebenen wohlriechenden Substanzen gefüllt. (Nach der von der Pariser Akademie [1] angestellten Untersuchung an einer Masse, die sich im Munde einer Mumie vorfand, bestand das Rauchwerk aus Myrrhe, Muskatnuss, einer storaxähnlichen und einer mit Cedernholz übereinstimmenden Substanz.) Der sodann zugenähte Leichnam wurde in eine Natronlauge gelegt und bis zu 70 Tagen bei Seite gesetzt. Dann wurde derselbe abermals gewaschen, mit feinem Byssuszeug (feine Leinewand) umwickelt, mit Gummi bestrichen und wie ein kostbarer Schatz in der Grabkammer (capsa, conditorium „bau, tebtet" aufbewahrt.

Von manchen Schriftstellern wird behauptet, die Arzneikunde habe nebst andern schönen Künsten und Wissenschaften in Aegypten ihren Ursprung gehabt, weil dort zuerst und in frühester Zeit die Aerzte einen besondern Stand bildeten und ein Gesetzbuch — Codex medicamentarius — hatten. Diese Meinung gewinnt an Festigkeit, wenn wir das hohe Alter der Civilisation und Cultur der Aegypter betrachten. Der Bau der grossen Pyramiden bei Memphis wird von Diodor in die Zeit um 3400 v. Chr., von Bunsen um 3200 v. Chr. gesetzt, [2] der des Labyrinths um die Zeit von 2225 v. Chr. gelegt. [3] Diese Denkmäler, sowie die Felsengräber mit ihrer reichen Sculpturarbeit gewähren uns einen Einblick in die technischen Fertigkeiten und in das Culturleben der Aegypter; denn hier sehen wir den Schmied und Zimmermann, den Steinhauer und Goldschmied bei seiner Arbeit; Sklaven oder Ochsen ziehen den Pflug. Ziegen und Schafe treten die Saat ein; das Korn wird durch Rinder ausgestampft, gemessen und in Säcke gefüllt, hier wird in Bündeln der Flachs auf die Rücken der Esel geladen, dort der Wein theils ausgetreten,

---

1) Journal de Chim. med. Avril 1828, p. 199.

2) vgl. Duncker, Gesch. d. Alterth. I, S. 77 ff.

3) vgl. Plin. h. n. I, 35. 19.

theils in hebelbewegten Pressen ausgedrückt und in Gefässe abgefüllt. Vor unsern Augen erscheinen die Arbeiten des Töpfers in allen Stadien, vom ersten Kneten des Thons bis zum Brennen des fertigen Gefässes, sowie die Hantirungen des Glasbläsers, Frauen in langen Gewändern sitzen am Spinnrocken (Wirtel) und Webstuhl.

Dieser friedliche Zustand ward durch den Einfall der Hyksos (roher Hirtenvölker) gestört, Aegypten unterworfen und auf lange Zeit die Entwickelung der Künste und Wissenschaften gehemmt; statt dessen begann eine Periode grosser Unruhe und kriegerischer Aufregung. Allein das Land war kräftig genug, diese Horden nach einer Herrschaft von 511 Jahren zu vertreiben und im Jahre 1580 v. Chr. seinen eigenen König wieder zu wählen. Unter den Pharaonen erlangte Aegypten seine höchste Blüthe.

Weit mehr, als andere Völker sahen sich die Aegypter auf die Astronomie angewiesen, um aus dem Stande der Gestirne das Nahen der Ueberschwemmung, den höchsten Stand und das Fallen des Wassers zu bestimmen, und da den Himmelskörpern ein so grosser Einfluss auf das Land und die Lebensbedingungen seiner Bewohner zugeschrieben wurde, so konnte es nicht fehlen, dass sie die Aufmerksamkeit des ganzen Volkes und der einzelnen Menschen in erhöhtem Grade auf sich zogen. Diodor sagt von ihnen, dass sie genaue Beobachtungen der Stellung und der Bewegung der Gestirne gemacht und seit langen Jahren aufgezeichnet hätten, ebenso seien die Umläufe und Stationen der Planeten von ihnen beobachtet, die Verfinsterungen des Mondes und der Sonne vorher bestimmt worden.

Ueber die Pflege der Poesie und Philosophie bei den Aegyptern sind unsere Kenntnisse noch sehr dürftig, indessen muss die letztere schon in hoher Blüthe gestanden haben, da auswärtige Gelehrte, namentlich Griechen, nach Aegypten, als „dem grossen Vorrathshause der Wissenschaften“, wie Dr. Bostock sich ausdrückt, reisten, um sich an ihren praktischen wie theoretischen Kenntnissen zu bereichern.[1] Thales und Pythagoras werden als die ersten griechischen Philosophen genannt, welche Aegypten durchwanderten; letzterer soll 20 Jahre sich dort aufgehalten haben. Ebenso soll Democrit lange in Aegypten, Persien und Indien gewesen sein, um mit den dortigen Aerzten und Gelehrten zu verkehren und dann sein Werk über die Natur des Menschen, über die Ursachen der Krankheiten,

1) vgl. Royle S. 113.

über Botanik (Samen, Bäume, Früchte) und Thiere geschrieben haben. Plinius erwähnt von ihm, dass er die herba aeschynomone und deren wunderbare Eigenschaft „quoniam appropinquante manu folia contrahunt" beschrieben habe.

Von den edlen Metallen war es namentlich Gold, welches sehr reichlich in Aegypten gefunden wurde; dieses, sowie Kupfer gewannen sie aus Minen am oberen Nil, deren Leitung und Aufsicht besonderen Beamten anvertraut war, Silber war weniger allgemein. Auch das Blei (molybdaena) hatten sie seit uralter (Moses) Zeit; denn es wird unter dem Namen „Bedel" von Tharshish kommend erwähnt.[1] An Edelsteinen hatte man den Smaragd, Topas, Amethyst, Lapis Lazuli. Auch Schwefel und Bitumen fand sich dort.

Von den Gewerben und Künsten sind es neben dem schon erwähnten Ackerbau mit den verschiedenen Methoden der Bewässerung, ausser Baukunst, Glasbereitung und Sculptur besonders die Weberei, Spinnerei, Malerei und Färberei, welche den Aegyptern grossen Ruf erhalten haben. Sie verstanden es, aus Flachs und Wolle die feinsten Zeuge und Gewebe herzustellen, von denen die zum Gebrauche im Tempel bestimmten so zart waren, dass man sie „gewebte Luft" nannte. In der Malerei und Färberei kannten sie vielfache Verfahren, welche nicht geringe chemische Kenntnisse voraussetzten, so die Enkaustik, Wachsmalerei und das Verfahren, mittelst des Brenngriffels (viriculum) Elfenbein und Metall zu bearbeiten. Höchst merkwürdig ist die Stelle bei Plinius,[2] wo er ein dem heutigen Calicodruck ähnliches Verfahren angiebt: Pingunt et vestes in Aegypto inter pauca mirabili genere candida vela, postquam attrivere inlinentes non coloribus sed colorem sorbentibus medicamentis. Hoc cum fecere, non adparet in velis, sed in cortinam pigmenti ferventis immersa post momentum extrahuntur picta. Mirumque, cum sit unus in cortina color, ex illo alius atque alius fit in veste accipientis medicamenti qualitate mutatus, nec postea ablui postest, ita non dubie cortina confusura colores, si pictos acciperet, digerit ex uno pingitque, dum coquit, et adustae eae vestes firmiores usui fiunt, quam si non urerentur.

In einem gewissen Nationalstolz und im Gefühl ihrer Hoheit und Bildung sahen die Aegypter auf die niedrigen und verkehrten Völ-

1) vgl. Ezech. XXVII, 12.

2) Plin. h. n. XXXV, 11. 42.

ker ausserhalb ihres Landes herab und verschmähten es, das letztere zu verlassen, um auswärtige Bildung zu suchen und sich anzueignen; dennoch aber blieb Aegypten der Anziehungspunkt der Gelehrten und der Mittelpunkt des Handels, indem sie sich fremde Artikel bringen liessen und die Erzeugnisse ihres Landes abgaben. Dieser Abgeschlossenheit, sowie dem streng eingerichteten, unter dem Einflusse eines genau zu beobachtenden Ceremoniells stehenden Kastenwesen, welches das Leben eines jeden Menschen bis in das kleinste Detail regelte, ist es zuzuschreiben, dass den Künsten und Wissenschaften jede freie Bewegung abgeschnitten war und dass auch ihre Arzeneikunde lange stationär blieb. Reste der alten Methoden erhielten sich noch bis zu der Zeit, da griechische Bildung mehr und mehr die Oberhand gewann und die ägyptischen Aerzte von den griechischen verdrängt wurden.

Unter dem kriegerischen Lärm der Waffen mussten die Wissenschaften und Künste in Griechenland allmählich verkümmern und als durch die welterschütternden Eroberungszüge Alexanders des Grossen ein allgemeiner Zug nach dem Osten sich geltend machte, war es das kleine Aegypten, welches den Musen freundliches Obdach gewährte. Selbst während der erbitterten Kämpfe unter den Nachfolgern des grossen Eroberers um die Theilung des Reiches, welches nur durch dessen Ansehen und Riesengeist zusammengehalten war, war es wiederum das Nilland, welches von der allgemeinen Verwirrung am wenigsten getroffen wurde. Während die Sonne Athens zu sinken begann, erhob sie sich in Alexandrien mit neuem Glanze, während die Musentempel dort verwaisten, strömte hier Alles zusammen, wo man den Jüngern der Wissenschaften ein gastliches Heim zu bereiten suchte.

Unter den Ptolemäern (280—247) wurde die grossartige Bibliothek (das Bruchaion) gegründet, das unter diesen Fürsten schon die ansehnliche Zahl von 40000 Bänden umfasste. An diese reihte sich das Museum, in dem Gelehrte und Künstler jeder Art Aufnahme und Unterstützung fanden. Hier war es gerade die Pharmacie, welche am eifrigsten gepflegt wurde, die daher auch die reichhaltigste Literatur aufzuweisen hat.

Als später die Muhamedaner die Lehre des Propheten mit Feuer und Schwert predigten und alle vorhandenen Denkmale der Wissenschaften — weil sie nicht im Koran standen — vernichteten, bewahrte die Schule zu Alexandria den glimmenden Funken unter der

Asche, so dass derselbe alsbald wieder angefacht das geistige Leben zu neuer Blüthe sich entfalten liess. Die Pharmacie fand auch hier einen hervorragenden Platz. Doch gehören diese Zeiten nicht mehr hierher, sondern der arabischen bezw. der griechischen Geschichte an. Hier dürften indess einige Worte über die Alchemie an ihrer Stelle sein.

(Schluss folgt.)

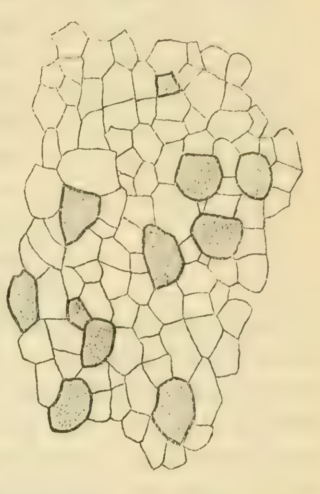
Ueber die Pigmentzellen des Cacaosamens.

Von C. Hartwich in Tangermünde.

Vor Kurzem (1887, pag. 554) habe ich in dieser Zeitschrift das Buch: „Zipperer, Untersuchungen über Kakao und dessen Präparate" besprochen und gelegentlich dieser Besprechung Zweifel an der Zuverlässigkeit einer vom Verf. vorgeschlagenen Methode zur Unterscheidung der verschiedenen Handelssorten des Cacao, die sich auf die Beschaffenheit der im Embryo enthaltenen Pigmentzellen gründete, ausgedrückt. Neben einigen damals mit einer beliebig herausgegriffenen Sorte angestellten Versuchen, die ein abweichendes Resultat ergaben, bestimmte mich die bekannte Thatsache, dass solche Unterschiede, wie sie der Verf. feststellt, die zum grossen Theil auf der wechselnden Intensität einer und derselben Farbe beruhen, ganz gut kenntlich sind, wenn man vorher weiss, was zu finden ist, also in diesem Falle, wenn man aus der Sammlung eine Cacaosorte zuverlässiger Provenienz nimmt und untersucht, dass sie aber in praxi leicht im Stiche lassen. Bei solchen Untersuchungen ist es sehr schön, wenn das Auftreten irgend einer Farbe als Beweis herangezogen werden kann, aber dazu verschiedene Nuancen derselben Farbe zu benutzen, ist nur in Ausnahmefällen zulässig. Ich habe die Ueberzeugung, dass kein Mikroskopiker auf Grund der Untersuchung der Pigmentzellen des Cacao eine Handelssorte zweifellos erkennen kann. Ich habe diese Ansicht noch einmal genauer ausgesprochen, als in der genannten Besprechung, da Zipperers Schrift preisgekrönt ist, also allen Anspruch auf Beachtung der interessirten Kreise hat und ihres ganzen sonstigen reichen Inhalts wegen diese Beachtung auch verdient. Es wird den Werth der Schrift nicht vermindern, wenn ausgesprochen wird, dass der Verf. in einer Beziehung, die ihm vielleicht die fernerliegende gewesen ist, nicht ganz das Richtige getroffen hat. —

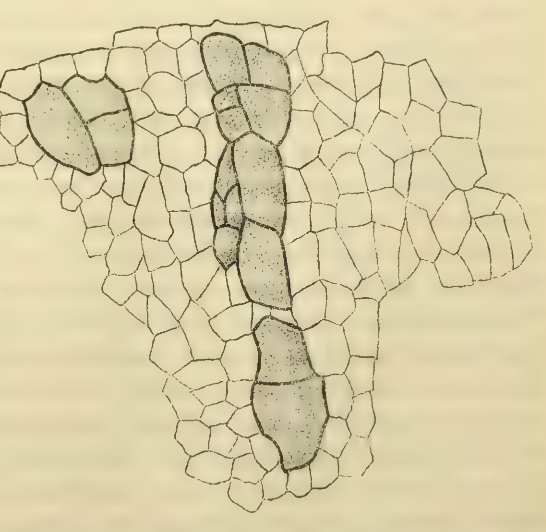
Ich habe nun die in meinem Besitz befindlichen 11 Sorten Cacao untersucht und bin dabei zu Resultaten gelangt, die in mehrfacher Beziehung von dem bis jetzt Bekannten und speciell von Zipperers Angaben so erheblich abweichen, dass ich glaube, darüber berichten zu sollen.

Fig. 4.



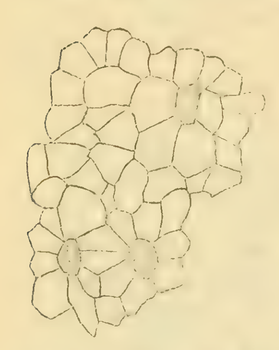
Die Pigmentzellen finden sich durch das Gewebe der Cotyledonen zerstreut und zwar meist einzeln oder zu wenigen zusammenliegend in der Mitte der Cotyledonen (Fig. 4, Samana), dagegen in grösseren Gruppen in der Nähe der Epidermis und in oft langen Reihen in den tief einschneidende Falten (Fig. 5, Samana). Es ist daher nothwendig, bei Untersuchung der Cacaobohnen Schnitte zu wählen, die auch durch die genannten Theile gehen, da man sonst leicht in die Lage kommt, zu glauben, in der Anordnung der Pigmentzellen einen Anhalt zum Erkennen einzelner Sorten gefunden zu haben. Ich muss aber anführen, dass ich, trotzdem ich besonders darauf achtete, bei Ceylon, Bahia, Caracas und Porto Cabello die Pigmentzellen nicht in Reihen habe auffinden können und es würde dies unter Umständen diagnostisch verwendbar sein. Ich will hier gleich bemerken, dass die Zellen der drei letzten Arten sich auch in anderer Beziehung auszeichnen, nämlich hinsichtlich des Inhalts, wovon noch

Fig. 5.



die Rede sein wird, und der Grösse, da bei diesen 3 Arten die Pigmentzellen an Grösse die des umliegenden Gewebes nicht überragen, was sonst meist der Fall ist (Fig. 6, Porto Cabello).

Fig. 6.



Bezüglich des Inhalts der Pigmentzellen findet man angegeben, dass derselbe in der frischen Bohne ein farbloser ist, diese Annahme stützt sich auf die Thatsache, dass die Bohnen ursprünglich beinahe weiss sind. Aus diesem farblosen, gerbstoffhaltigen Inhalt soll sich dann nach Mitscherlich der violette bilden, den wir in den Pigmentzellen zu sehen gewohnt sind. Weiter unten werde ich zeigen, dass es aber nicht der Inhalt der Pigmentzellen allein ist, der die Farbe der Bohne bedingt. Durch das mit den Bohnen vorgenommene Rotten soll der blaue Inhalt braun werden und man nimmt an, dass an dieser Verschiedenheit der Färbung des Inhalts der Pigmentzellen erkannt werden kann, ob eine Sorte gerottet ist oder nicht. Was nun die erste Vermuthung betrifft, dass der Inhalt ein ursprünglich farbloser ist, so habe ich bei der Bahiasorte ein sehr schwach röthliches Secret gefunden und bei den Sorten von Caracas und Porto Cabello Zellen mit ganz farblosem Inhalt, der aber mit Eisensalzen sich stark schwärzte. Es scheinen also hier Zellen vorzuliegen, deren Inhalt noch in dem ursprünglichen Zustande geblieben ist. Dass diese Zellen wirklich dieselben sind, in denen später das Pigment entsteht, geht daraus hervor, dass ich einigemal bei der Sorte von Porto Cabello Zellen mit ganz hellviolettem Inhalt fand, die die charakteristische Blaufärbung mit Aetzkali geben und dass alle diese Zellen, also auch die ungefärbten, mit Salz- oder Salpetersäure eine rothe Farbe annehmen, wie die Zellen mit violettem Pigment. Wenn nun diese Thatsachen dafür sprechen, dass die Annahme von Mitscherlich richtig ist, so darf man andererseits nicht ausser Acht lassen, dass die Beobachtung, wonach die Zellen mit farblosem oder besonders schwach gefärbtem Inhalt fast durchgängig kleiner sind, wie die violetten Pigmentzellen, damit nicht im Einklang steht; ja, man würde ohne Kenntniss der Mitscherlich'schen Annahme glauben müssen, dass die Bildung des violetten Pigments mit einer Vergrösserung der dasselbe umschliessenden Zelle Hand in Hand

geht, was doch nur in dem lebenden Samen geschehen könnte. Was den zweiten Punkt anbetrifft, die Umwandlung des violetten Pigments in braunes durch das Rotten, so habe ich solche Zellen mit braunem Pigment, wie sie Zipperer abbildet, gar nicht, auch nicht bei den von Zipperer untersuchten Sorten gefunden, ja ich muss gestehen, dass ich mich von dem Vorkommen von Cacaobohnen mit braunem Pigment überhaupt nicht habe überzeugen können. Freilich finden sich bei Caracas Zellgruppen mit geringem braunem Inhalt (Fig. 1), der auch ganz besonders die Zellwände imprägnirt, ich bin aber zweifelhaft, ob es sich hier um durch das Rotten weiter veränderte Pigmentzellen handelt, da ich neben solchen Zellen gerade bei Caracas Zellen mit farblosem gerbstoffhaltigem Inhalt gefunden habe, der sich also, wie ich eben anführte, noch in dem ursprünglichen Zustande befinden dürfte, und da ich ferner bei Guayaquil Ariba zwischen Zellen mit violettem Inhalt solche mit braunem gefunden habe. Zellen, die unzweifelhaft an Stelle des violetten Farbstoffs solchen von brauner Farbe enthielten, habe ich nur einmal und zwar bei der soeben genannten Sorte von Guayaquil Ariba gesehen (Fig. 3). Hier stehen die Farbstoffzellen nahe der Epidermis in kurzen Reihen und von diesen Zellen hat die erste nach aussen (*a*) gelegene braunen Inhalt, während der der andern (*b*) violett wie gewöhnlich ist. — Da nun aber unter den von mir untersuchten Sorten die grössere Anzahl bestimmt gerottet ist, und da in allen andern als den soeben angeführten Fällen das Pigment violett ist, es also unzweifelhaft gerottete Cacaos mit blauem Pigment giebt, so glaube ich aussprechen zu dürfen: „dass ein durchgehender Unterschied in der Farbe des Pigments zwischen gerotteten und ungerotteten Bohnen nicht existirt.“ Mit den soeben besprochenen Zellen mit braunem Inhalt ist ein anderes Vorkommen braunen Zellinhalts, welches ein ganz allgemeines bei allen Sorten ist, nicht zu verwechseln. Es sind nämlich diejenigen Zellen, die den gewöhnlichen aus Fett,

Fig. 1.

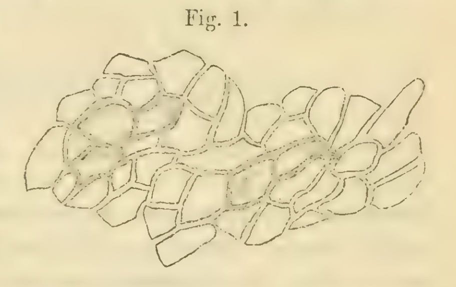
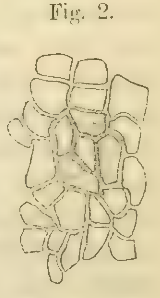
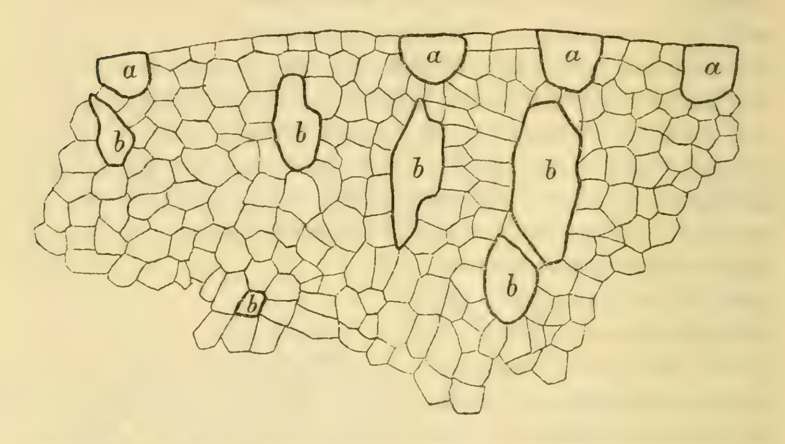


Fig. 2.



Stärke und Aleuron bestehenden Inhalt führen, mit einer schwach braun gefärbten Schicht ausgekleidet. Diese Schicht scheint unter

Fig. 3.



Umständen die Farbe des Querschnitts der Samen zu bestimmen, insofern als bei Ceylon und Trinidad diese braune Farbe das Uebergewicht über die Pigmentzellen gewinnt und der Querschnitt in Folge dessen von rothbrauner Farbe ist, bei Samana und Porto Plata sind beide Farben ungefähr im Gleichgewicht, so dass die Farbe des Querschnitts eine schmutzig braunviolette ist, bei den andern Pigment führenden Sorten: Machala, Ariba, Haiti, Bahia, St. Thomas überwiegt das Pigment in der Weise, dass der Querschnitt violett gefärbt ist. — Ich will hier gleich noch einen andern Punkt besprechen: wie oben angeführt, habe ich in den Sorten von Caracas und Porto Cabello kleinere Zellen mit farblosem Inhalt gefunden; diese beiden Sorten stehen unter den von mir untersuchten an Werth am höchsten; es würde sich also wohl verlohnen, darauf zu achten, ob es sich bei weiteren Beobachtungen bestätigt, dass gerade die besten Sorten kein oder sehr schwach violettes Secret enthalten. Ich habe diese Spur weiter verfolgt, indem ich hoffte constatiren zu können, dass überhaupt, je besser eine Cacaosorte ist, um so geringer die Menge des in derselben enthaltenen Secrets wäre, habe das aber nicht bestätigt gefunden.

Es lässt sich gar nicht verkennen, dass zwischen den einzelnen Sorten bezüglich der Intensität der Färbung des Pigments Unterschiede vorhanden sind, aber ich halte diese Unterschiede, abgesehen

von den erwähnten Fällen, zu unbedeutend, um sie diagnostisch verwerthen zu können. Dazu kommt, dass ich die grössten Unterschiede zwischen Zipperers Beobachtungen und den meinen constatirt habe: Zipperer hat bei Machala und Trinidad braunes Pigment, ich violettes gefunden, umgekehrt hat Zipperer bei Caracas und Porto Cabello violettes Pigment, wogegen ich bei beiden Sorten hauptsächlich Zellen mit farblosem Inhalt constatirte, zu denen bei Caracas solche zweifelhafte mit etwas braunem und bei Porto Cabello sehr vereinzelte mit ganz hellviolettem Inhalt treten. Uebereinstimmendes Resultat ergab nur Ariba, wo wir beide violettes Pigment sehen. Wie man sieht, sind diese Unterschiede so bedeutend, dass vorläufig von einer Benutzung der Resultate zur Sortenbestimmung keine Rede sein kann.

Schliesslich noch einige Bemerkungen über das Pigment selbst. Eigenthümlich ist es, dass auf Zusatz von Eisenchlorid nur bei einer beschränkten Anzahl von Sorten mit blauem Pigment Schwarzfärbung eintritt: nämlich bei Ariba werden alle Zellen dunkel, bei Ceylon und Bahia manche derselben, die übrigen nehmen wie bei den andern von mir untersuchten Sorten mit violettem Pigment (Samana, Trinidad, Porto Plata, St. Thomas, Machala) mit Eisenchlorid eine entschieden rothe Färbung an. Man muss also annehmen, dass in diesen Sorten der Gerbstoff völlig umgewandelt ist. —

Von dem violetten Pigment findet man angegeben (Moeller, Mikroskopie pag. 322. Vogl, Pharmakognosie pag. 203), dass es mit Kalilauge eine grüne Lösung giebt, bei genauem Beobachten der Reaction unter dem Mikroskop aber sieht man, dass die Färbung zuerst eine rein blaue ist, die sehr schnell, jedenfalls durch Oxydation, durch grün in gelb übergeht. Wir haben also hier einen Körper vor uns, der aus einem Gerbstoff entsteht und der sich mit Kalilauge blau färbt. Diese Reaction ist öfter beobachtet worden und ich habe erst vor Kurzem in dieser Zeitschrift (1887, 225, 334) darauf hingewiesen. Dort führte ich die im Pericarp von Rhamnus cathartica, Phoenix dactylifera und Ceratonia Siliqua beobachteten Körper an und berichtete kurz über das Vorkommen eines ähnlichen Körpers im Inhalt der Cotyledonen von Vateria indica. Ich nehme nun keinen Anstand, diesen Fällen die Cacaosamen anzureihen, wennschon ich nicht verkenne, dass auf den ersten Blick ein erheblicher Unterschied darin besteht, dass es sich hier um einen an und für sich gefärbten Körper handelt, wogegen in den

andern Fällen die fragliche Substanz farblos oder doch nur schwach gefärbt ist. Ein weiterer Unterschied besteht in dem sehr verschiedenen Grade der Löslichkeit, die bei dem Juglon am stärksten, bei den Cacaobohnen eine ziemlich bedeutende und in den andern Fällen eine sehr geringe ist. Trotz dieser Unterschiede und anderer, so ist z. B. bei Rhamnus, Juglans, Ceratonia, Phoenix der fragliche Stoff im Pericarp, bei Vateria und Theobroma in den Cotyledonen enthalten, glaube ich, dass alle diese Körper genug des Uebereinstimmenden haben, um sie unter gemeinsamen Gesichtspunkt zu stellen.

Zum Schluss sei erwähnt, dass ich versucht habe auf Grund einer Angabe von Tschirch (diese Zeitschr. 1887, Band 25, Heft 14, pag. 13 d. Sep.-Abdr.) die Grösse der Stärkekörner heranzuziehen zur Unterscheidung der Handelssorten, ohne indessen einen nennenswerthen Erfolg zu erzielen. Die Unterschiede in der Grösse sind nicht unbedeutend, schwanken aber schon in den einzelnen Sorten derart, dass ich nicht zu sicheren Resultaten gelangte. Einige Angaben sind im Folgenden mit aufgeführt.

Tabelle der untersuchten Cacaosorten.

Porto Cabello,

gerottet. Querschnitt: hellrothbraun. Pigmentzellen: a) kleine farblose. b) grössere, ganz hellviolette. Mit Eisenchlorid schwarz, mit Mineralsäuren roth, mit KHO b) schwach blau. — Stärkekörner — 9 μ.

Caracas,

gerottet. Querschnitt: hellrothbraun. Pigmentzellen: a) kleine farblose. b) grössere mit braunem Inhalt (?).

Mit Eisenchlorid werden die Zellen b) schwarz, mit Mineralsäuren keine Rothfärbung, mit KHO keine Bläuung. — Stärkekörner — 4 μ.

Ariba,

gerottet. Querschnitt: hellviolett. Pigmentzellen: zahlreich mit schmutzigviolettem Inhalt, in der Nähe der Epidermis mit gelbbraunem Inhalt (Fig. 3). Mit Eisenchlorid alle Zellen schwarz, mit Salpetersäure roth, mit KHO blau, bald grün, dann gelb werdend. — Stärkekörner — 6 μ.

Machala,

gerottet. Querschnitt: dunkelviolett. Pigmentzellen: zahlreich und intensiv violett gefärbt. Mit Eisenchlorid roth, mit Salpetersäure dunkelweinroth, mit KHO wie Ariba. — Stärkekörner — 6 μ.

Ceylon,

Querschnitt: rothbraun. Pigmentzellen: rothviolett durchscheinend. Mit Eisenchlorid einige Zellen schwarzblau, andere tiefroth, mit Salpetersäure roth, nach einiger Zeit gelb werdend, mit Salzsäure ebenfalls roth, aber nicht gelb werdend, mit KHO wie Ariba. — Stärkekörner — 7,5 μ.

Samana,

Querschnitt: graubraun. Pigmentzellen: tiefviolett und undurchsichtig. Mit Eisenchlorid dunkelroth, mit Salpetersäure roth, mit KHO wie Ariba. — Stärkekörner — 6 μ.

Porto Plata,

Querschnitt: graubraun. Pigmentzellen: dunkelviolett. Mit Eisenchorid roth, mit Salpetersäure roth, mit KHO wie Ariba. — Stärkekörner — 6 μ.

Haiti,

Querschnitt: braunviolett. Pigmentzellen: röthlichviolett. Mit Eisenchlorid roth, mit Salpetersäure roth, mit KHO schmutzigblau, dann wie bei Ariba. — Stärkekörner — 6 μ.

St. Thomas,

Querschnitt: grauviolett. Pigmentzellen: wie Haiti. Mit Eisenchlorid roth mit Stich ins Blaue, mit Salpetersäure roth, mit KHO wie Ariba. — Stärkekörner — 3 μ.

Bahia,

ungerottet. Querschnitt: rothviolett. Pigmentzellen: schwach röthlich, die ganze äussere Parthie des Cotyledonargewebes zeigt, wenn auch schwächer, diese Farbe. Mit Eisenchlorid schwärzen sich viele Pigmentzellen, mit Salpetersäure roth, mit KHO wird die äussere Parthie des Gewebes grünlich, das anfängliche Auftreten der blauen Farbe ist nicht zu erkennen. Die meisten Pigmentzellen färben sich nicht. — Stärkekörner — 6 μ.

Trinidad,

ungerottet. Querschnitt: rothbraun. Pigmentzellen: hellviolett. Mit Eisenchlorid etwas rother werdend, mit Salpetersäure roth, mit KHO wie Ariba. — Stärkekörner — 6 μ.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Ueber eine Verfälschung von Dammarharz berichtet O. Schweissinger; dieselbe war sehr geschickt mit einem in kleine Stücke zerschlagenen, sehr hellen Colophonium ausgeführt. Die Colophoniumstücke waren mehr kantig, während die Dammarstücke grösstentheils abgerundet waren; in Spiritus geworfen, löste sich Colophonium, resp. wurde durchsichtig, während sich das Dammarharz mit einer weissen trüben Schicht bedeckte. Es kann jedoch durch Alkohol eine gute Trennung nicht herbeigeführt werden, da auch Dammar sich nach einiger Zeit zum Theil löst. Eine gute Durchschnittsprobe mit absolutem Alkohol bei 30° behandelt und nach Auflösung der hellen Stücke sofort abgegossen, ergab 40 Proc. in Alkohol lösliches Harz.

Von sehr grosser Brauchbarkeit erwies sich dagegen die von Kremel (vergl. Archiv Band 224, Seite 853) zur Identificirung von Harzen vorgeschlagene Bestimmung der Säurezahl. Die Säurezahl des Dammars ist nach Kremel 31, diejenige von hellem Colophonium ist 163,2. In dem vorliegenden Falle wurde gefunden

Säurezahl der klaren Stücke 165,
" " trüben " 30,8.

Ferner wurde die Säurezahl aus einem zerriebenen Durchschnittsmuster bestimmt, dieselbe war 62,0. Legt man diese Zahl bei der Berechnung zu Grunde, so ergiebt sich, dass dem Dammar etwa 25 Proc. Colophonium beigemischt waren. (*Pharm. Centralh.* **28**, *459.*)

Zur Prüfung der Extracte. (Fortsetzung von Seite 877.) Extractum Colocynthidis. Als Identitätsreaction genügt es, dass das Extract in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner (in Folge des Gehaltes an Colocynthin), in conc. Salzsäure mit grünlich gelber Farbe löslich ist. In Wasser ist das Extract bis zu 86 Proc. löslich; der in Wasser lösliche Theil enthält das Colocynthin, der unlösliche das Colocynthidin. — Behufs Bestimmung dieser beiden Körper verfährt man in folgender Weise: 5 g Extract werden mit der 10fachen Menge Wasser verrieben, vom Ungelösten abfiltrirt, der Rückstand noch ein- bis zweimal mit Wasser behandelt und das gesammte Filtrat mit Bleiacetat gefällt. Vom Bleiniederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat mit Natriumsulfat entbleit, abermals filtrirt und jetzt mit Gerbsäure gefällt. Der Gerbsäureniederschlag wird mit Kalkhydrat gemengt, getrocknet und nun im Extractionsapparate mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt das Colocynthin als gelbe amorphe Masse, die in Wasser und Alkohol löslich ist, intensiv bitter schmeckt und durch conc. Schwefelsäure orange bis dunkelroth gefärbt wird. Zur Bestimmung des Colocynthidins wird der in Wasser unlösliche Theil des Extractes in Alkohol gelöst, die Lösung unter Zusatz von Kreidepulver zur Trockne verdampft und der gepulverte Rückstand im Extractionsapparate mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt das

Colocynthidin als gelbe, amorphe Masse, die sich unter dem Mikroskop als mit zahlreichen Krystallen durchmengt darstellt. — Ein in dieser Weise untersuchtes Extract ergab 2,47 Procent Colocynthin und 2,10 Proc. Colocynthidin; der Aschengehalt des Extracts betrug 9,79 Proc., worin 18,68 Proc. Kaliumcarbonat.

Extractum Gentianae. Eine Identitätsreaction für das Enzianextract konnte Kremel nicht auffinden; auch das Bestreben, die Menge der Gentianasäure und des Bitterstoffes zu bestimmen, musste als gescheitert aufgegeben werden, da in beiden Fällen nur unreine Körper erhalten wurden. Der Unterschied, den es gegenüber den anderen bitteren Extracten, insbesondere Extr. Centaurii min. und Extr. Trifolii fibr. aufweist, beruht namentlich auf seinem niederen Aschengehalt (3,3 Proc. gegenüber 12—14 Proc.) und auf der geringen Menge der vorhandenen freien Säure: 1 g Extract brauchte 17,2 mg KOH.

Extractum Graminis. Auch dieses Extract entbehrt einer Identitätsreaction, es lässt sich jedoch durch den eigenthümlich süssen Geschmack, sowie die bedeutende Reductionsfähigkeit gegenüber Fehling'scher Lösung leicht erkennen. Beim Titriren mit Fehling'scher Lösung fand Verf. vor dem Invertiren 49,9 Proc., nach dem Invertiren 56,1 Proc. auf Traubenzucker berechnete reducirbare Substanz. (Vergl. Archiv, 1. Januarheft S. 34). Der Aschengehalt des Extracts betrug 4,96 Proc., worin 20,32 Proc. Kaliumcarbonat.

Extractum Liquiritiae. Ausser dem eigenthümlich süssen Geschmack des Extracts kann der Umstand als Identitätsnachweis gelten, dass die wässrige Extractlösung mit Säuren, so wie mit sauer reagirenden Salzen einen reichlichen flockigen Niederschlag bildet, der in Ammoniak wieder vollkommen löslich ist. Zur quantitativen Bestimmung des Glycyrrhizins werden 5 g Extract in 50 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird, wenn nöthig, filtrirt und mit 2—3 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wird auf einem kleinen Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und hierauf auf dem Filter mit Ammoniak behandelt; die jetzt durchfiltrirende Lösung von Glycyrrhizin-Ammoniak wird in einem flachen Porzellanschälchen gesammelt, auf dem Wasserbade eingedampft und schliesslich bei 100° getrocknet. Kremel erhielt aus der Süssholzwurzel 6,5 Proc. Glycyrrhizin, aus dem Extracte 23,50 Proc.; der Aschengehalt des Extracts betrug 10,41 Proc., worin 7,86 Proc. Kaliumcarbonat.

Extracta narcotica. Bezüglich der Prüfung und Werthbestimmung der narcotischen Extracte — Extractum Aconiti, Belladonnae, Conii, Hyoscyami, Strychni — schliessen sich die Arbeiten Kremel's im Allgemeinen denen von Schweissinger, Kunz und Dieterich an, über welche im Archiv (Band 224, Seite 403 und Band 225, Seite 218) mehrfach berichtet worden ist; es möge deshalb an dieser Stelle die vor Kurzem bekannt gegebene Methode von Beckurts Erwähnung finden. Das Princip derselben beruht auf dem Ausschütteln der Extracte in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Chloroform; sie liefert mit möglichster Einfachheit in der Ausführung sehr sichere exacte Resultate.

Bei Extractum Strychni verfährt man folgendermaassen: 2 g fein zerriebenes Extract werden mit 5 ccm Salmiakgeist, 5 ccm Wasser und 10 ccm Spiritus bis zur Lösung geschüttelt. Die Lösung wird dreimal hintereinander mit je 20, 10 und 10 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge werden durch Destillation vom Chloroform befreit: der Rückstand wird mit 15 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure aufgenommen und einige Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, worauf filtrirt und mit Wasser das Filter nachgewaschen wird. Das Filtrat wird dann unter Zusatz von Cochenille als Indicator mit $^1/_{100}$-Normal-Alkali titrirt. Zieht man von 150 die verbrauchte Anzahl ccm $^1/_{100}$-Normal-Alkali ab und multiplicirt die Differenz

mit 0,00364, so erhält man die in 2 g Extract enthaltene Menge Gesammtalkaloïd, und hieraus durch Multiplication mit 50 den Procentgehalt an Alkaloïden (angenommen ist bei dem Factor 0,00364 für 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Säure, dass Strychnin und Brucin zu gleichen Mengen in dem Extract vorhanden sind). Nach dieser Methode wurden 7 Proben käuflichen Extractes untersucht und in denselben 17,94—18,38 Proc. Strychnin und Brucin gefunden.

Zur Alkaloïdbestimmung im Extractum Aconiti, Belladonnae und Hyoscyami werden 2,5 g des betreffenden Extractes in einer Mischung von 3 ccm Spiritus und 6 ccm Wasser gelöst; die Lösung wird mit 1 ccm Salmiakgeist versetzt und dreimal mit je 20, 10 und 10 ccm Chloroform hintereinander ausgeschüttelt. Von den vereinigten Chloroformausschüttelungen wird das Chloroform abdestillirt, der Rückstand mit 5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure aufgenommen, worauf einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, filtrirt, und das Filter mit Wasser nachgewaschen wird. Das Filtrat wird unter Zusatz von Cochenille als Indicator mit $^1/_{100}$-Normal-Alkali titrirt. Die zwischen 50 und der zur Sättigung verbrauchten ccm $^1/_{100}$-Normal-Alkali bestehende Differenz giebt die zur Bindung der vorhandenen Alkaloïde verbrauchten ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure an.

$$1 \text{ ccm } ^1/_{100}\text{-Normal-Salzsäure} = \begin{cases} 0{,}00289 \text{ Atropin,} \\ 0{,}00289 \text{ Hyoscyamin,} \\ 0{,}00533 \text{ Aconitin.} \end{cases}$$

Nach dieser Methode wurden z. B. gefunden 4,850, 4,770 und 4,717 Proc. Aconitin im Extr. Aconiti; 1,734, 1,722, 1,622, 1,660 und 1,647 Proc. Atropin im Extr. Belladonnae; 0,716, 0,693, 0,682 und 0,700 Proc. Hyoscyamin im Extr. Hyoscyami.

Mit den titrirten Lösungen sind noch Identitätsreactionen anzustellen: zu diesem Zwecke werden die neutralen Flüssigkeiten durch Natronlauge alkalisch gemacht, mit Chloroform oder Aether ausgeschüttelt und mit dem Verdunstungsrückstande dieser Extractionsmittel die für Strychnin, Brucin, Aconitin, Atropin u. s. w. charakteristischen Reactionen angestellt.

Für Extractum Conii ist die Methode nicht brauchbar wegen der Flüchtigkeit des Coniins, es ist auch noch nicht gelungen, eine entsprechende Modification des Verfahrens zu finden.

Lanolinemulsionen (zum äusseren Gebrauch) lassen sich nach W. Grimm in folgender Weise sehr schön herstellen: Man erwärmt auf dem Dampfbade in einem Porzellanmörser 10 Th. Lanolin, 2 Th. Natrium carbonicum cryst. und 5 Th. Wasser, aber nur so weit, bis das Lanolin anfängt flüssig zu werden, beziehungsweise bis das Wasser gebunden ist; hierauf setzt man Wasser bis zum Gesammtgewicht von 100 Th. hinzu und schüttelt. Man erhält eine schön weisse Emulsion, beim Stehen scheidet sich das Lanolin allerdings nach einiger Zeit an der Oberfläche ab, es bleibt aber dauernd in feiner Vertheilung und lässt sich durch leichtes Schütteln sogleich wieder mit dem Wasser mischen. Salze, die durch Soda keine Zersetzung erleiden, sowie spirituöse Tincturen, Eau de Cologne u. s. w. lassen sich unbeschadet der Emulsion zusetzen. (*Pharm. Zeit. f. Russl.* **26**, *577.*)

Liqueur de Laville. — Der als Specialität gegen Gichtleiden bekannte und trotz seines hohen Preises viel gekaufte Liqueur de Laville enthält nicht, wie in der dem Liqueur beigegebenen Reclame-Broschüre angeführt ist, Cinchonin und Coloquinthenextract, sondern nach einer von der Chemischen Centralstelle in Dresden amtlich angestellten Untersuchung in 100 Theilen 15,55 Th. Alkohol, 80,85 Th. Wasser, 0,11 Th. Colchicin, 0,09 Th. Chinin, 2,94 Th. Extract- und Farbstoffe (Weinfarbstoffe) und 0,46 Th. Mineralstoffe. Hierdurch wird auch die Mittheilung von E. Mylius im Archiv, Band 224 Seite 1025 bestätigt. (*Pharm. Centralh.* **28**, *488.*)

Liquor Ferri albuminati. — Zu diesem zur Zeit viel gebrauchten Arzneimittel hat W. Grüning auf Grund vielfach angestellter Versuche ein

Vorschrift ausgearbeitet, welche ein vorzügliches Präparat liefern soll und sich von dem Dreess'schen Liquor (vergl. Archiv, 1. Januarheft, Seite 35) nur dadurch unterscheidet, dass es beim Erhitzen gerinnt, was wohl kaum als ein Nachtheil gelten kann. 45 g trocknes Hühnereiweiss werden mit 270 g Wasser gemischt und nach vollkommener Lösung mit 89 g Liquor Ferri acetici von 1,044 spec. Gew. (Pharm. Germ. II.) versetzt, einige Male durchgeschüttelt und, falls erforderlich, durch ein leinenes Colatorium gegossen. Dann bringt man die Flüssigkeit in einen mit Pergamentpapier versehenen Dialysator und dialysirt so lange unter häufiger Ersetzung des Wassers im Exarysator, bis das Ganze eine gallertartige Masse bildet. Zu dieser giebt man 10 g Salzsäure von 12,5 Proc., schwenkt um, bis Alles in Lösung gegangen ist, und dialysirt weiter, bis die Flüssigkeit nur noch ganz schwach sauer gegen Lackmus reagirt. Die Dialyse ist beendet, wenn eine Probe, in ein flaches Schälchen gegossen, mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und mit einem durch Schwefelsäure angefeuchteten Papiere bedeckt, nach einigen Stunden noch flüssig geblieben ist. Hierauf bringt man die Flüssigkeit aus dem Dialysator und fügt ganz allmählich verdünnte Natronlauge hinzu, bis der anfängliche Niederschlag gerade wieder in Lösung geht, wobei jedoch ein Ueberschuss durchaus zu vermeiden ist. Dann fügt man 75 g Aqua Cinnamomi spirituosa, hierauf Wasser bis zum Gesammtgewicht der Lösung von 750 g und schliesslich 250 g Alkohol von 90 Proc. hinzu. Der so erhaltene neutrale oder ganz schwach alkalische Liquor enthält das Natriumsalz der Ferrialbuminsäure und müsste eigentlich Liquor Natrii ferri-albuminici heissen. Zu beachten ist bei der Bereitung, dass der zu verwendende Liquor Ferri acet. nicht zu viel freie Säure enthält und dass das Eiweiss vor dem Trocknen möglichst von den Membranen gereinigt wird, was dadurch gelingt, dass man das frische Eiweiss mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt und umschüttelt, wonach sich das flüssige Eiweiss leicht von den Membranen abseihen und (bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur) trocknen lässt.

Im Allgemeinen macht Verf. folgende Ansprüche an einen guten Liquor Ferri albuminati: Das specif. Gewicht sei 0,982—0,986 (22,5—25 Proc. Alkohol), die Reaction sei neutral oder kaum merklich alkalisch; er enthalte 0,5 Proc. Eisenoxyd = 0,35 Proc. metall. Eisen und dabei nicht mehr als 0,07 Proc. Chlor. In einem mit Pergamentpapier bespannten Dialysator gebracht und dialysirt, gebe er in 2 Stunden so viel Eisenalbuminat ab, dass sich Eiweiss durch die gewöhnlichen Reactionen deutlich nachweisen lasse, Eiweiss, frisches Blut, 10procentige Kochsalzlösung dürfen keine Niederschläge verursachen. 10 ccm mit 1 oder 2 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt und durchgeschüttelt, müssen eine klare Mischung geben. (*Pharm. Zeit. f. Russland* **26**, *529 u. flg.*)

Zum Nachweis von Quecksilber in Flüssigkeiten, besonders im Harn bedient sich K. Alt des künstlichen Rauschgoldes (Legirung von Kupfer und Zink), von dem ein 8 cm langes, 4 cm breites, an den Korkstopfen festgeklemmtes Blättchen in die mit etwas Salzsäure angesäuerte zu prüfende Flüssigkeit eingesenkt wird; die Flüssigkeit wird $^1/_2$ Stunde auf 60° erwärmt und nachher noch 15 Stunden ruhig stehen gelassen, so dass das freiwerdende Quecksilber sich auf der Oberfläche des Blättchens ausscheidet. Letzteres wird alsdann herausgehoben, durch Wasser hindurchgezogen, mit Alkohol und Aether getrocknet, sorgfältig zusammengefaltet in ein Reagensglas gebracht, darin etwa $^1/_2$ Minute erhitzt und während dessen eine Spur Joddampf zugeblasen; sofort entsteht beim Vorhandensein von Quecksilber dicht über dem Rauschgold, auf der inneren Glasfläche des Reagensglases, die charakteristische rothe Jodverbindung des Quecksilbers (Jodid und Jodür). Im Harn konnten nach dieser Methode 0,016 mg Sublimat auf 100 ccm Harn nachgewiesen werden, während die Grenze des Nachweises beim Verfahren von Fürbringer bei 0,2 mg, bei dem von Müller bei

0,06 mg für 100 ccm gelegen ist. (*Centralbl. f. med. Wiss. durch Pharm. Centralh.*)

Das Stossen bei Destillationen ist eine zur Genüge bekannte, unangenehme Erscheinung, gegen welche die verschiedensten Mittel empfohlen sind; jedes derselben hat noch seine Nachtheile. Eine Platinspirale veranlasst zufolge ihrer zu geringen Rauheit oft zu wenig Dampfbildung, Bimsstein- oder Kohlestückchen, die obenauf schwimmen, werden durch die Circulation der Flüssigkeit beim Sieden nur wenig in die Nähe des Bodens von Glasdestillationsgefässen gebracht. Sand lagert zu schwer am Boden und schadet oft mehr, als er verhindern soll, und das Leiten eines Luftstroms durch siedende Flüssigkeiten erfordert erst umständliche Einrichtung.

A. Reissmann empfiehlt, zwei der genannten Mittel zu combiniren und zwar in der Weise, dass man in eine entsprechend dichtgewundene Platinspirale mehrere längliche Bimssteinstückchen schiebt und die Spirale an beiden Enden zubiegt, so dass die Stückchen nicht herauskönnen, trotzdem aber darin hin und her beweglich sind. Das Gewicht der Spirale muss gross genug sein, um die leichten Bimssteinstückchen in der zu destillirenden Flüssigkeit untersinkend zu machen, wozu mittelstarker Draht erforderlich ist. Je nach der Grösse der Destillationsgefässe bringt man eine oder mehrere derartig vorgerichtete Spiralen hinein; der Effect ist überraschend, das Sieden der Flüssigkeit beginnt in ganz regelmässiger Weise, die Destillation verläuft vollständig ruhig. (*Pharm. Centralh.* **28**, *501.*)

Zur Darstellung von reinem Kaliummanganat für analytische Zwecke schlägt A. Joller folgendes Verfahren vor: Gemäss der chemischen Gleichung

$$2(KMnO^4) + 2KHO = 2(K^2MnO^4) + O + H^2O$$

erhitzt man chemisch reines Kaliumpermanganat mit Kalium caustic. alk. depur. in einem Tiegel und zwar in der Weise, dass man die abgewogene Menge Kalihydrat zuerst in den Tiegel bringt, etwas destillirtes Wasser hinzusetzt und unter allmählichem Erhitzen und Umrühren die fein zerriebene Menge des Kaliummanganats hinzufügt. Nach etwa zweistündigem Erhitzen bei schwacher Rothgluth lässt man den Tiegel erkalten und bringt das entstandene mangansaure Kali in eine festgeschlossene Flasche, um jedweden Zutritt der Luft zu hemmen und die Berührung des Präparates mit organischen Substanzen, wie Kork, Papier etc., die eine Zersetzung zur Folge haben, zu vermeiden.

Der Werth des Kaliummanganat für analytische Zwecke beruht darauf, dass es in Alkalien ohne Veränderung löslich ist; dem Kaliumpermanganat gegenüber machen folgende wichtige Umstände die alkalische Kaliummanganatlösung zu einer in der Oxydimetrie sehr brauchbaren Substanz: 1) Die alkalische Kaliummanganatlösung hat das innige Bestreben, mit gewissen Metalloxyden constante, sich leicht zu Boden setzende Niederschläge zu bilden. Diese Eigenschaft kommt einer alkal. $KMnO^4$-Lösung nicht zu, indem dieselbe Niederschläge giebt, die wechselnd zusammengesetzt sind und sich nicht absetzen, sondern an den Wandungen des Gefässes haften bleiben. 2) Die alkal. Kaliummanganatlösung besitzt eine ganz ausserordentliche Oxydationsfähigkeit, so dass gewisse Körper bei gewöhnlicher Temperatur glatt und constant oxydirt werden. Wenn nun auch dem Permanganat in alkal. Lösung die Oxydationsfähigkeit ebenfalls in hohem Maasse zukommt, so ist doch zur vollständigen Oxydation die Anwendung von Wärme und häufig der Zusatz eines grossen Ueberschusses an $KMnO^4$ erforderlich, welcher dann eventuell durch reducirende Substanzen entfernt werden muss. 3) Die Endreaction ist bei Anwendung einer alkal. Kaliummanganatlösung leicht zu erkennen, indem dann die grüne Färbung verschwindet, resp. die überstehende Flüssigkeit farblos wird. Anders verhält es sich bei der alkal. $KMnO^4$-Lösung. Hierbei treten infolge der bereits erwähnten fortwährenden Zersetzung des Permanganats so mannigfache Farbennüancen auf, dass eine Erkennung der Endreaction unmöglich ist. (*Repert. d. anal. Chemie 1887, No. 33.*) *G. H.*

Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspflege.

Wasser. — Die nach verschiedenen Methoden ausgeführten Bestimmungen der organischen Substanz im Wasser führen nicht zu untereinander vergleichbaren Werthen. Diesem Uebelstande will Alex. Köbrich dadurch abhelfen, dass er die folgende Modification des Permanganatverfahrens zur allgemeinen Annahme empfiehlt, die hinreichende Sicherheit bieten soll, dass auch wirklich alle organische Substanz dabei ermittelt wird. Die erforderliche Permanganatlösung wird hergestellt durch Lösen von 0,5 MnO^4K auf 1 Liter destill. Wasser und Zusatz von 150 g reiner concentr. Schwefelsäure von 1,8 spec. Gew. Die Mischung wird in einem langhalsigen Kolben 3 Stunden lang ohne Ersatz des verdampfenden Wassers auf 90° erhitzt und ist dann nach dem Erkalten zu den Bestimmungen verwendbar. Zu diesem Zwecke werden 100 ccm des Wassers mit 50 ccm der Permanganatlösung und 15 g reiner concentrirter Schwefelsäure gemischt und in einem langhalsigen Kolben, dessen Mündung in geeigneter Weise, um das Hineinfallen von Staub etc. zu verhüten, lose verschlossen wird, während 3 Stunden einer Temperatur von 90° (Kochhitze ist nicht nöthig) ausgesetzt. Der Ueberschuss von MnO^4K, ebenso der Titer der Probepermanganatlösung wird in üblicher Weise durch Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt ermittelt. Da die sogenannte organische Substanz nicht genau definirbar, sondern ein Collectivbegriff ist, so schlägt Verf. vor, dieselbe durch ihr Oxalsäureäquivalent auszudrücken. Enthält das Wasser Chloride, so sollen dieselben zunächst mit Silbernitrat ausgefällt und das Filtrat weiter zur Bestimmung benutzt werden. Bei Gegenwart von Nitriten werden 100 ccm des Wassers oder das AgCl-Filtrat mit 3,0 concentrirter Schwefelsäure und ohne Erwärmen mit soviel obiger Permanganatlösung versetzt, bis die Färbung 5 Minuten steht. Dann werden noch 15,0 Schwefelsäure zugefügt und weiter verfahren wie oben. — Die angegebenen Versuchsbedingungen hält Verf. insofern für wesentlich für das Gelingen des Versuchs, als nach seinen Erfahrungen eine reichlichere Zersetzung der organischen Substanz erst nach einstündigem Erhitzen sich bemerklich macht; ferner biete der erhöhte Zusatz an Säure in concentrirter Form die Sicherheit, dass weitere organische Substanz nicht hinzukommt, dass die Abscheidung niederer Oxydationsstufen des Mangans verhindert und endlich die organische Substanz leichter der Zersetzung zugeführt werde. (*Chemiker-Zeitung, 1887, 4.*)

Leop. Spiegel hat auf Veranlassung von B. Proskauer eine Reihe der zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser vorgeschlagenen Methoden einer experimentellen Prüfung unterworfen, um Anhaltepunkte für die Beurtheilung ihres Werthes zu finden. Von den erlangten Resultaten sei Folgendes hervorgehoben. Die von Wagner angegebene Chromoxydmethode gab keine befriedigenden Resultate bei den kleinen Nitratmengen, welche in der Wasseranalyse in Betracht kommen. Der Grund mag in dem nothwendig werdenden grossen Ueberschusse an Natriumcarbonat liegen, welcher der Einwirkung des Nitrates auf das Chromoxyd hinderlich ist. — Von den Methoden, welche auf Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd beruhen, hat die Schulze-Tiemann'sche die meiste Beachtung zu beanspruchen. Jedoch erhält man bei Befolgung der von Tiemann angegebenen Bedingungen durchaus nicht ganz übereinstimmende Resultate. Es fallen die letzteren bald zu niedrig, bald — namentlich bei geringerem Gehalt an Nitrat — zu hoch aus. Die Fehlerquelle aufzudecken, war das nächste Ziel der Versuche, welche ergaben, dass zur Erlangung richtiger Resultate die Spitze des Gasentwickelungsrohres tief unter dem Niveau der als Sperrflüssigkeit dienenden (womöglich 20 Proc.) Natronlauge in das Messrohr eintauchen müsse, dass ferner ausgekochte Eisenchlorürlösung und Salzsäure anzuwenden seien, und schliesslich, dass das Stickoxyd, welches gegen das Ende der Operation im Kolben noch verbleibt und durch blosses Erhitzen nicht auszutreiben ist,

durch einen Kohlensäurestrom in die Messröhre getrieben wird. Bei Befolgung dieser Vorsichtsmaassregeln wurden bis 99,8 Proc. der angewendeten Salpetersäure wieder gefunden.

Von den Methoden der Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak erschien die Harcourt-Siewert'sche, nach der Vorschrift König's (Nahrungsmittel 2, 669) auszuführende Methode die geeignetste zu sein. Eine Prüfung derselben stellte aber fest, dass der Ausfall der Ergebnisse von mancherlei Zufällen abhängig ist. Man erhält zwar bei Anwendung reiner Salpeterlösungen gute Resultate, wenn man etwa 2 Stunden lang im Sandbade erwärmt; es konnte dann auch das vorgeschriebene Hinzufügen von Alkohol unterbleiben: dagegen liess sich beim Erhitzen über einer Flamme, auch wenn Alkohol hinzugefügt wurde, das Uebersteigen von etwas Kalilauge nicht vermeiden, selbst wenn man den von König beschriebenen Apparat benutzt. Auch die Gegenwart organischer Substanz ist mitunter störend.

Mit der Indigotitrirung nach Marx-Trommsdorff gelingt es bei einiger Uebung leicht, gut übereinstimmende Resultate zu erhalten, wenn eine Salpeterlösung der Untersuchung unterworfen wird, die nahezu dieselbe Concentration besitzt, wie die zur Titerstellung benutzte. In Bezug auf die gleiche Concentration ist auch die Modifikation der Indigotitrirung nach Mayrhofer berechtigt. Dagegen hat dieselbe den Fehler, dass sie mit zu geringen Mengen arbeitet, wodurch die geringsten Zufälligkeiten oft einen bedeutenden Einfluss ausüben. So kann z. B. schon durch eine geringe Zunahme der angewandten concentrirten Schwefelsäure an Wasser, welches aus der Luft angezogen wird, eine Differenz in den Resultaten erzeugt werden, wie dies zahlreiche Versuche darthaten, was bei dem Verfahren von Marx-Trommsdorff nicht der Fall ist. Organische Stoffe sind bei sämmtlichen, auf Oxydation des Indigo beruhenden Methoden von grossem Einfluss, auch theilen die letzteren mit anderen Verfahren die Eigenschaft, zugleich sapetrige Säure mit anzugeben. Nach den angestellten Versuchen sind die durch äquivalente Mengen von Nitraten und Nitriten entfärbten Indigomengen vollkommen gleich.

Auf die Blaufärbung des Diphenylamins in einer Lösung von concentrirter Schwefelsäure durch Salpetersäure lässt sich eine kolorimetrische Bestimmung derselben gründen. Zu diesem Zwecke dient die von Kopp zur Bestimmung der Nitroproducte in roher Schwefelsäure vorgeschlagene Lösung von 0,1 Diphenylamin in 1 Liter reiner Schwefelsäure. Es werden ferner eine Anzahl Lösungen mit 100, 90, 80 etc. bis 10, dann mit 9, 8, 7 etc. bis 1 mg N^2O^5 im Liter hergestellt. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man in eine Anzahl kleiner kolorimetrischer Röhrchen, die in einem Stativ auf einer Milchglasplatte ruhen, je 2 ccm der Diphenylaminlösung, ferner je 0,1 ccm einerseits von dem zu untersuchenden Wasser, anderseits von einigen jener Probelösungen von bekanntem N^2O^5-Gehalte. Der ungefähre Gehalt an N^2O^5 wird schnell gefunden und konnte derselbe mit Hülfe der schwachen Lösungen bis auf 1 mg im Liter ziemlich genau bestimmt werden. Organische Substanzen zeigten sich ohne Einfluss auf den Grad der Färbung, dagegen rufen einigermaassen erhebliche Mengen von Eisenoxyd ihrerseits ebenfalls eine beträchtliche Blaufärbung hervor. Deshalb ist es gerathen, eisenhaltiges Wasser, namentlich wenn es sehr wenig N^2O^5 enthält und infolgedessen eingedampft werden muss, mit etwas Natronlauge zu erwärmen, zu filtriren und dann wieder auf das ursprüngliche oder ein entsprechend verringertes Volum zu bringen. — Als Gesammtresultat der Versuche ergiebt sich für die praktische Anwendung, dass die Schulze-Tiemann'sche Methode mit den vorgeschlagenen Modificationen für ganz genaue Bestimmungen einzig und allein brauchbar ist, und dass für annähernd genaue Bestimmungen das Diphenylamin-Verfahren ausreichen würde. Die Indigotitrirung nach Marx-Trommsdorff unter den oben angegebenen Bedingungen oder die Reduction zu NH^3 nach Harcourt unter geeigneten Vorsichtsmaassregeln dürften bei Anwesenheit geringer Mengen von

organischen Stoffen ebenfalls anzuwenden sein. (*Zeitschr. f. Hygiene II, 163—193 u. Chemisches Centralbl. 87, 363.*)

Bier. — Zur chemischen Charakteristik durch Reinkulturen erzeugter Biere liefert Eugen Borgmann einen Beitrag, durch Mittheilung der Analysen zweier Biere, die in der Alt-Karlsberger Brauerei mit Hülfe von zwei, von Hansen reingezüchteten, untergährigen Hefesorten hergestellt worden waren. Von derselben Würze und zu derselben Zeit wurde ein Schifferbottich (40 Tonnen dänisch) mit Hefe Nr. 1 und ein anderer mit Hefe Nr. 2 in derselben Weise angestellt. Nach vollendeter Hauptgährung und dann mehrmonatlicher Lagerung wurden die erhaltenen Biere vom Verf. untersucht. Dieselben waren vollkommen klar und von sehr gutem und reinem Geschmack. Der letztere war nicht bei jeder der beiden Sorten genau derselbe: derjenige des Bieres Nr. 2 entsprach mehr dem unserer gewöhnlichen sog. bayrischen Biere. Die chemische Untersuchung ergab folgende Resultate: Bier mit Hefe Nr. 1 dargestellt enthielt in 100 ccm: 4,13 g Alkohol, 5,35 Extract, 0,2 Mineralstoffe, 0,086 freie Säure auf Milchsäure berechnet excl. CO^2, 0,109 Glycerin, 0,0775 Phosphorsäure, 0,0710 Stickstoff; Bier Nr. 2 enthielt in 100 ccm: 4,23 Alkohol, 5,84 Extract, 0,25 Mineralstoffe, 0,144 freie Säure, 0,137 Glycerin, 0,0828 Phosphorsäure, 0,0719 Stickstoff.

Aus diesen Daten zieht Verf. folgende Schlüsse: „1) Durch die Analyse wird constatirt, dass die von Hansen in die Brauindustrie als zwei verschiedene Untergährungsrassen von Brauereihefen eingeführten Hefen in derselben Nährlösung und unter denselben Bedingungen eine deutlich verschiedene chemische Arbeit ausführen. Sie zeigen sich demnach nicht nur botanisch, sondern auch chemisch-physiologisch verschieden und werden die schon von Hansen hervorgehobenen Differenzen durch die von mir vorgenommene Untersuchung von neuer Seite beleuchtet. 2) Das Verhältniss zwischen Alkohol und Glycerin ist bei den vorliegenden Bieren ein anderes als ich es früher bei den Untersuchungen von anderen Bieren fand. Während frühere Analysen ergaben: auf 100 Alkohol im Maximum 5,497, im Minimum 4,140 Glycerin, zeigen die Karlsberger Biere: 2,63 und 3,24 Glycerin auf 100 Alkohol. Es können daher bei tadelloser Herstellung gute Biere erzeugt werden, bei welchen das Alkohol-Glycerinverhältniss noch unter das früher gefundene Minimum sinken kann.“ (*Zeitschrift f. anal. Chem. 1886, 532—35.*)

K. B. Lehmann hat, um sich ein Urtheil in der Frage zu bilden, ob der fortgesetzte Genuss kleiner Mengen Salicylsäure im Stande sei, eine gesundheitsschädliche Wirkung auf den Menschen zu entfalten, zwei gesunde Münchener Arbeiter veranlasst, während dreier Monate täglich 0,5 g Salicylsäure in $^1/_2$ Liter Bier gelöst zu sich zu nehmen. Während dieser Zeit kamen weder irgendwelche Verdauungsstörungen, noch nervöse Symptome wie Kopfschmerzen oder sonst irgend etwas dergleichen zur Beobachtung, vielmehr erfreuten sich beide Personen während der ganzen Zeit des besten Wohlseins. Aus diesen Versuchen, ebenso aus den Selbstversuchen Kolbe's, schliesst Verf. dass eine Tagesdosis von 0,5 Salicylsäure für den gesunden, erwachsenen Menschen als etwas ganz unschädliches auch bei langem Fortgebrauch bezeichnet werden kann. Es steht demnach von Seiten der Hygiene nichts im Wege, die Salicylsäure in geringen Mengen als Zusatz zu Nahrungs- und Genussmitteln zu gestatten. Trotzdem will Verf. der Zulassung der Salicylsäure als Conservirungsmittel im Besondern des Bieres nicht das Wort reden. Indess weniger aus dem Grunde, dass man einwenden könnte, wenn der Zusatz der Salicylsäure zu Nahrungs- und Genussmitteln allgemeiner in Verwendung käme, wir ausser im Bier auch noch in allen möglichen Substanzen dieselbe zu uns nehmen und damit die verzehrte Menge wesentlich steigern würden. Es wirkte auch die so erreichte Menge wohl noch nicht gesundheitsschädlich. Eher beansprucht der Einwand Beachtung, dass uns heutzutage noch eine exacte quantitative Methode für die Salicylsäurebestimmung im Biere fehlt, somit dem Consumenten auch einmal nicht

unbedenkliche Dosen zugeführt und zweitens mittelst grosser Salicylsäuredosen noch Biere verkäuflich erhalten werden könnten, deren schlechte Zusammensetzung und daraus resultirende kurze Haltbarkeit sie sonst vom Verkauf ausgeschlossen hätten. Der wichtigste Grund aber ist weniger hygienischer als national-ökonomischer Natur. Es steht fest, dass in Bayern ein tadelloses Bier ohne Salicylsäure nur aus Gerstenmalz, Hopfen und Wasser gebraut wird, nicht nur in grösseren Brauereien, sondern in neuerer Zeit auch in den Kleinbrauereien, die nach rationellen Grundsätzen, vor allem unter Beobachtung der grössten Reinlichkeit und unter Benutzung reingezüchteter Hefen arbeiten. Auch für den überseeischen Export scheint die Verwendung der Salicylsäure überflüssig zu sein, wenigstens versenden mehrere Münchener Grossbrauereien ihr Bier ohne diesen Zusatz auch nach überseeischen Ländern mit vollkommen befriedigendem Erfolge. Die strengen bayrischen Malzaufschlaggesetze, die den Brauer consequent auf die Verwendung der reellsten Materialien beschränken und durch das Verbot aller Conservirungsmittel zur grössten Sorgfalt und Reinlichkeit bei der Arbeit zwingen, haben den guten Ruf des bayrischen Bieres nur noch vermehrt. Dem Fabrikat wird dafür gewissermaassen ein staatlicher Garantieschein ausgestellt: „Aus reinem Hopfen und Malz gebraut“, der enorm zur Hebung des bayrischen Bierexportes beigetragen hat und nur auf dem Schutzzollwege würde etwas gegen dasselbe zu erreichen sein. Alle diese Vortheile werde man nicht zum Besten einiger kleiner Brauer opfern, indem man den Zusatz der allerdings oft mit Unrecht so heftig angegriffenen Salicylsäure gestattet. (*Archiv f. Hygiene 86, 483—488.*)

R. Sendtner theilt seine Versuche über die Zusammensetzung u. s. w. des „Condensed Bear“ in einer längeren Abhandlung mit, über deren wesentlichen Inhalt Arch. 86, 681 bereits berichtet ist. (*Archiv f. Hygiene 87, 85—104.*)

Milch und Butter. — Zur gewichtsanalytischen Fettbestimmung in der Milch und anderen fettführenden Flüssigkeiten bedient sich M. Kretzschmar des folgenden Verfahrens: Ein quadratisches Stück Stanniol von ca. 14,8 cm Seitenlänge und von einer Stärke, welche einem Gewichte von ca. 2,4 g entspricht, wird auf eine Schale von ca. 8,7 cm Durchmesser gelegt, mit einem Watteballen fest eingedrückt und durch Umlegen des hervorstehenden Randes befestigt. Diesen Watteballen verfertigt man durch Zusammenbinden von Watte zu einer Kugel, deren Hälfte etwas voluminöser sein muss, als der Hohlraum der Schale. Man verbreitet sodann auf dem Stanniol in der Schale Gyps derartig mit einer Pistille, dass seine Masse ebenfalls einen Hohlraum zur Aufnahme der Milch bildet, welche letztere nach dem Aufsaugen durch den Gyps ohne Umrühren eingedampft wird. Die Anwendung von Sand anstatt Gyps ist unstatthaft, da sie stets zu niedrige Fettzahlen liefert. Nach dem Eindampfen wird die ganze Masse mit dem Stanniol einfach herausgehoben, pulverisirt, das Stanniol zerschnitten und behufs der Extraction mit dem Pulver in die Patrone gebracht und extrahirt. (*Chemiker-Zeitg. 86. Nr. 100. 1556.*)

J. Skalweit macht den Vorschlag, für den bei der Bestimmung des spec. Gew. des Butterfettes nach der Königs'schen Methode gebräuchlichen Ausdruck: „Spec. Gew. bei 100°“ den correcteren: „Scheinbare Dichtigkeit bei 100° C.“ anzuwenden. Verfasser zeigt weiter, dass die Differenzen zwischen den spec. Gew. der Naturbutter und der Kunstbutter um so grösser ausfallen, je niedriger die Temperatur ist, bei welchen die Bestimmungen vorgenommen werden. Dass Königs die scheinbare Dichtigkeit bei 100° C. in die Butteranalyse einführte, lag wohl in erster Linie daran, dass es leichter gelingt, die Temperatur des kochenden Wassers constant zu erhalten, als irgend eine andere niedrigere Temperatur. Dieser Schwierigkeit, auch eine andere niedere Temperatur zum Ausgangspunkt der scheinbaren Dichte-

bestimmung von Butterfett zu wählen, steht heute kein Hinderniss mehr im Wege. Vermittelst der für bakteriologische Zwecke erforderlichen Brütöfen ist man im Stande, stundenlang jede beliebige Temperatur mit absoluter Sicherheit in einem beliebig grossen Raume festzuhalten und dabei in demselben die erforderlichen Manipulationen auszuführen. Bedient man sich eines solchen Brütofens, so braucht man nur noch ein gutes Piknometer und die Waage. Zur Ausführung der Bestimmung füllt man das Piknometer ohne Aufsatz mit dem geschmolzenen und filtrirten Butterfett bis fast zum Rande und stellt es 2—3 Stunden in den auf 35° C. angewärmten Brütofen. Hierauf verschliesst man das Piknometer mit dem Aufsatz, wischt das zur Spitze herausfliessende Fett ab, noch während sich dass Gefäss im Kasten befindet, spült die Aussenwandungen mit Petroläther ab, trocknet und wiegt. Man kann weiter den mit Glycerin gefüllten Brütofen auf beliebige höhere Temperatur erhitzen und die Dichtebestimmungen bei derselben in der angegebenen Weise vornehmen. Folgende Tabelle giebt die erhaltenen Resultate:

Temperatur	Schmalz	Margarin	Kunstbutter	Naturbutter
35°	0,9019	0,9017	0,9019	0,9121
50°	0,8923	0,8921	0,8923	0,9017
60°	0,8859	0,8857	0,8858	0,8948
70°	0,8795	0,8793	0,8793	0,8879
80°	0,8731	0,8729	0,8728	0,8810
90°	0,8668	0,8665	0,8663	0,8741
100°	0,8605	0,8601	0,8598	0,8672

Es ergiebt sich aus derselben, dass die Ermittelungen im Piknometer gut mit den Resultaten übereinstimmen, welche mittelst der Westphal'schen Waage bei 100° C. erhalten wurden. Handelt es sich um die Unterscheidung von Natur- und Kunstbutter, so bestimmt man das Gewicht eines mit dem Butterfett gefüllten Piknometers bei irgend einer Temperatur von 35° C. an aufwärts, und vergleicht mit der vorstehenden Tabelle. Der Bestimmung bei 35° C. ist, aus oben angeführtem Grunde, der Vorzug zu geben. (*Repert. der anal. Chemie 87, 6—8.*)

F. W. A. Woll liefert einen Beitrag zur Butteranalyse durch Mittheilung der Analysenresultate von 37 Proben amerikanischer Naturbutter, Kunstbutter und aus dem Handel entnommener Butter. Von 11 Proben, die aufs Geradewohl unter dem Namen Butter in Chicago gekauft wurden, waren 5 Kunstbutter.

Um sich zu überzeugen, mit welcher Genauigkeit der Gehalt eines Gemisches von reiner Butter durch Berechnung aus den Analysenresultaten der Methoden von Köttsdorfer und Reichert ermittelt werden kann, hat Verf. vergleichende Versuche nach beiden Methoden mit Gemischen bekannter Zusammensetzung angestellt. Dieselben fielen zu Gunsten der Reichert'schen Methode aus, welche den wahren Buttergehalt mit annähernder Genauigkeit ergab. — Die Bestimmung des Schmelzpunktes des Butterfettes gewährte keinen Anhalt für die Unterscheidung der Naturbutter von einem Kunstproduct. Dagegen liess sich die Frage in der Regel durch die Bestimmung des spec. Gew., die Köttsdorfer'sche und die Reichert'sche Methode entscheiden. Die für reine Butter nach den beiden letzteren Methoden ermittelten Werthe befinden sich in Uebereinstimmung mit den andererseits beobachteten. Als niedrigster Werth für das spec. Gew. des reinen Butterfettes (nach der Methode von Blyth bei 37,7° bestimmt) wurde bei 7 Proben ächter Butter 0,91107 gefunden.

Die drei in Amerika zur Kunstbutterfabrikation benutzten Rohproducte sind: Oleo oil, Neutral oil und Sesamöl. Oleo oil wird aus Rinderdarm- oder Nierenfett hergestellt und zeigt im Mittel ein spec. Gew. von 0,90369, einen Schmelzpunkt von 27,6° C.; 1 g verbraucht bei der Köttsdorfer'schen Methode 193,4 mg Kalihydrat und 2,5 g nach Reichert's Methode 0,09 ccm $^1/_{10}$-Normallauge.

Neutral oil wird aus Schweinenierenfett dargestellt. Sein spec. Gew. ist 0,9053, sein Schmelzpunkt 38,1° C., 1 g verbraucht bei der Köttsdorfer'schen Methode 193,3 mg KOH, 2,5 g erfordern bei dem Reichert'schen Verfahren 0,16 ccm $^1/_{10}$-Normallauge. (*Zeitschr. f. analyt. Chem.* **26**, *28*.)

Fette Oele. — F. Benedikt und F. Ulzer haben den quantitativen Untersuchungsmethoden der Fette eine neue hinzugefügt, welche die Ermittelung des Gehaltes an Oxyfettsäuren bezweckt. Die wasserunlöslichen Fettsäuren werden durch Behandlung mit Essigsäureanhydrit acetylirt und die Bestimmung des in die Fettsäure eingetretenen Acetyls durch Titriren mit alkoholischer Lauge nach der Methode von Köttsdorfer ausgeführt. Die Menge desselben wird durch die sog. Acetylzahl, d. i. die Differenz zwischen Verseifungs- und Säurezahl ausgedrückt. Die Verff. haben vorläufig die wichtigsten Oele in dieser Richtung untersucht und verfahren dabei folgendermaassen: 100 g des Oeles werden mit 70 g in 50 ccm Wasser gelösten Kalihydrates und 150 ccm starkem Weingeist bis zur vollständigen Verseifung am Rückflusskühler gekocht. Der Kolbeninhalt wird in eine geräumige Schale ausgegossen, mit 1 Liter Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und so lange gekocht, bis die Fettsäuren als vollkommen klare Schicht oben aufschwimmen und der Alkohol vertrieben ist. Die Fettschicht wird noch zweimal mit Wasser ausgekocht, dann durch Abhebern oder mittelst Scheidetrichter vom Wasser getrennt und in ein kleines Becherglas gegossen, aus welchem sie nach völligem Absetzen des Wassers im Lufttrockenkasten bei einer ihren Schmelzpunkt um 20—30° übersteigenden Temperatur auf ein trocknes Filter gegossen werden. 50 g der Fettsäuren werden sodann mit 40 g Essigsäureanhydrit 2 Stunden in einem Kölbchen mit Rückflussrohr gekocht, die Mischung in ein hohes Becherglas von 1 l Inhalt entleert, mit 500—600 ccm heissem Wasser übergossen und gekocht. Um ein Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden, leitet man durch ein nahe dem Boden des Bechers mündendes Capillarrohr einen langsamen Kohlensäurestrom ein. Nach einiger Zeit hebert man das Wasser ab und kocht

Fettsäuren aus:	Nicht acetylirt		Acetylirt		
	Säurezahl	Molekulargewicht	Säurezahl	Verseifungszahl	Acetylzahl
Arachisöl	198,8	282,2	193,3	196,7	3,4
Cottonöl	199,8	280,8	195,7	212,3	16,6
Crotonöl	201,0	279,1	195,7	204,2	8,5
Hanföl	199,4	281,3	196,8	204,3	7,5
Leinöl	201,3	278,7	196,6	205,1	8,5
Mandelöl	201,6	278,3	196,5	202,3	5,8
Mohnöl	200,6	279,7	194,1	207,2	13,1
Nussöl	204,8	273,9	198,0	205,6	7,6
Olivenöl	197,1	284,6	197,3	202,0	4,7
Pfirsichkernöl	202,5	277,0	196,0	202,4	6,4
Ricinusöl	177,4	316,2	142,8	296,2	153,4
Rüböl	182,5	307,4	178,5	184,8	6,3
Sesamöl	200,4	279,9	192,0	203,5	11,5

noch 3mal mit der gleichen Wassermenge aus. Dann ist, wie man sich durch Prüfung mit Lackmuspapier überzeugen kann, alle Essigsäure entfernt. Endlich filtrirt man die acetylirten Säuren im Luftbade durch ein trocknes Filter und wägt 4—5 g zur Bestimmung der Säurezahl, 2—3 g zur Bestimmung der Verseifungszahl ab. In der vorstehenden Tabelle sind die bei der Untersuchung einiger Oele gefundenen Zahlen zusammengestellt.

Man ersieht daraus, dass nur das Ricinusöl einen grossen Gehalt an Oxyfettsäuren besitzt, dass aber auch Cottonöl, Mohnöl und Sesamöl nicht ganz zu vernachlässigende Mengen solcher Säuren enthalten. Das Verfahren eignet sich also sehr gut zur Prüfung des Ricinusöles, da schon ein Zusatz von nur 5 Proc. eines anderen Oeles die Acetylzahl um 7.5 Einheiten erniedrigt; ferner kann die Identificirung des Cottonöles durch Bestimmung der Acetylzahl leicht bewirkt werden. (*Monatshefte f. Chemie, VIII, 41—48.*)

Finkener hat behufs Erlangung geeigneter Methoden zur zolltechnischen Unterscheidung des Ricinusöles von anderen fetten Oelen und namentlich von Gemischen dieser mit jenem Versuche angestellt. Reines Ricinusöl giebt mit conc. SO^4H^2 ein Product, welches sich in der 40fachen Menge Wasser fast ganz klar löst, wogegen andere fette Oele, wie Sesam- und Olivenöl, bei analoger Behandlung stark milchige, fast emulsionsartige Lösungen liefern. Ein Gemisch von 80 Proc. Ricinusöl und 20 Proc. Sesam- oder Olivenöl liefert indess ein Reactionsproduct, welches sich in Wasser gleichfalls fast klar löst. Diese Reaction ist daher nicht zum angegebenen Zwecke verwendbar, ebensowenig absoluter Alkohol, wohl aber eignet sich Alkohol von 0,829 spec. Gew. bei 17.5° C. sehr gut, da er bei mittlerer Temperatur Ricinusöl fast in jedem Verhältnisse, die anderen fetten Oele aber nur wenig löst. Ricinusöl, welches mit 10 Proc. anderer fetter Oele versetzt ist, giebt bei normaler Temperatur nach dem Schütteln mit dem 5fachen Vol. Alkohol von 0,829 stark getrübte Lösungen, aus denen das ausgeschiedene Oel sich zu Boden setzt. (*Durch Chemiker-Zeitg. 86 Nr. 96, 1500.*)

Zur Kenntniss der Elaidinreaction hat Finkener folgende Thatsachen ermittelt. Fügt man zu 10 ccm Olivenöl 1 ccm NO^3H von 1.4 spec. Gew. und 0.4 Cuspähne und schüttelt nach etwa ½ Min., so werden die rothen Dämpfe gelöst, und das auf 10—12° abgekühlte Oel erstarrt innerhalb 30 Min. zu einer vollständig festen Masse. Verwendet man statt Cu Hg, so erstarrt das Oel später. Ersetzt man die NO^3H durch SO^4H^2 von 1.53 spec. Gew. und das Cu durch eine concentrirte Lösung von NO^2K, so bilden sich rothe Dämpfe wie vorhin. Beim Schütteln werden dieselben gelöst, aber das Oel, auf 10—12° abgekühlt, erstarrt auch nach 24 Stunden nicht. Behandelt man das Oel auf gleiche Weise mit NO^3H von 1.2 spec. Gewicht und NO^2K, so fängt das Oel erst nach 12 Stunden an fest zu werden. Nimmt man NO^3H von 1,4 spec. Gew. und NO^2K, so tritt Erstarrung nach 3 Stunden ein. Beim Mischen des Oeles mit NO^3H von 1.4 spec. Gew. ohne weiteren Zusatz erstarrt das Oel nicht. Ein Gemisch aus gleichen Vol. rauchender NO^3H und Wasser bringt das Oel nach 4 Stunden zum Erstarren. Werden salpetrige Dämpfe durch das Oel geleitet, so tritt die Erstarrung erst nach mehreren Stunden ein. — In entsprechender Weise mit Cu und NO^3H behandelt, erstarrt ausser Olivenöl das Erdnussöl, dagegen Mohnöl und Leinöl nicht. Sesamöl wird nach 75 Minuten bei 10° so fest wie weiche Butter. (*Durch Chem. Centr. Bl. 86, 956.*) *D.*

Vom Auslande.

Zwei Isopropyl-Urethane hat Spica der Reihe der bekannten Urethane hinzugefügt, indem er Isopropylchlorocarbonat, eine farblose, bewegliche, nicht in Wasser, aber in Weingeist und Aether lösliche Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruche mit α- und β-Naphtylamin behandelte und zwar in alkoholischer Lösung, wobei sich salzsaures Naphtylamin in feinen,

massenhaften Krystallen abschied, während das betreffende Isopropylnaphtylamincarbaminat aus dem Filtrate durch Einengen krystallisirt erhalten wurde. Die α-Verbindung, durch Behandeln mit Wasser vollständig vom salzsauren Naphtylamin befreit und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, stellt sternförmig gruppirte, weisse, bläulich schimmernde Nadeln dar, welche nicht lichtbeständig sind, bei 78° schmelzen, aromatisch stechend schmecken und sich in Weingeist, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht lösen; aus ihrer weingeistigen Lösung werden sie durch Wasserzusatz wieder abgeschieden.

Die in gleicher Weise erhaltene β-Verbindung besitzt im Allgemeinen die nämlichen Eigenschaften, doch zeigen die Krystalle einen röthlichen Schimmer und ihr Schmelzpunkt liegt bei 70°. Es ist dieses insofern bemerkenswerth, als das β-Naphtylamin für sich einen höheren Schmelzpunkt besitzt, wie das α-Naphtylamin, so dass also in den entsprechenden Urethanen die Schmelzpunktverhältnisse sich umgekehrt haben. (*Ann. di Chim. e Farmacol. 1887, Giugn. p. 366.*)

Das Terpinol enthält nach Versuchen von Bouchardat und Voiry unzweifelhaft ein Monohydrat des inactiven Terpilens, für welches die Genannten den Namen inactives Terpilenol oder kurzweg „Terpol" vorschlagen. Dasselbe macht etwa fünf Sechstel des gesammten Terpinols aus. Ein anderes bei der Trennung erhaltenes Product geht bei 170° — 173° über und bleibt bei Temperaturen bis zu — 50° herab noch flüssig. Die bei seiner Fractionirung gewonnenen Resulate führen zu der Annahme, dass man es in ihm mit einer besonderen Verbindung des Terpilenkohlenwasserstoffes $C^{10}H^{16}$ mit dem oben erwähnten Monohydrat desselben zu thun habe. Ueberhaupt hat es den Anschein, als ob bei höheren, aber in der Nähe des Siedepunktes liegenden Temperaturen molekulare Umlagerungen stattfänden, welche sich aber nicht auf die ganze Masse, sondern nur auf grössere oder kleinere Theile der hier in Rede stehenden Verbindungen erstrecken, woraus sich manche Widersprüche in den Angaben erklären würden. Jene Fraction, deren Zusammensetzung durch die noch nichts präcisirende Formel $nC^{10}H^{16} + nC^{10}H^{18}O$ ausgedrückt wird, absorbirt übrigens die gleiche Menge Salzsäure, wie das Monohydrat selbst. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 82.*) Dr. *G. V.*

Ueber ätherisches Kampheröl wurde unlängst auf der Brit. Pharmac. Conference berichtet, dass das Oel, welches in Japan als Nebenproduct bei der Darstellung des Kamphers gewonnen wird, den Letzteren als Bestandtheil nicht enthielte. Hierdurch wurde der japanische Apotheker Yoshida veranlasst, das Oel einer Analyse zu unterwerfen. Yoshida wies nach, dass das Oel aus 2 Kohlenwasserstoffen besteht, welche bei 156° resp. 172 — 173° sieden, ferner aus Kampher (ca. 23 Proc.) und Camphorogenol, welch Letzteres durch Erhitzen oder Oxydation in Kampher übergeht. Hieraus erklärt sich die Ausscheidung von Kampher in älterem ätherischen Kampheröl. Das ätherische Kampheröl findet namentlich in Amerika ausgedehnte Verwendung, besonders bei der Verfälschung anderer ätherischen Oele, z. B. des Pfefferminzöls. Die Farbe des im Handel vorkommenden ätherischen Kampheröls ist sehr verschieden, bald hell, bald dunkel. Nach der Ansicht Yoshida's ist die dunkle Färbung nicht durch die Blechflaschen, in welchen der Versandt des Oels geschieht, hervorgerufen, sondern durch die Wärme, der es auf dem Transport ausgesetzt ist, in anderen Worten: die dunkeln Oele sind Rückstände, wie aus folgenden Versuchen erhellt.

Ein dunkles Oel A von deutlich grüner Farbe (spec. Gew. 0,960) der fractionirten Destillation unterworfen, gab kein Destillat unter 180°. Es gingen

bei	180° — 190° C.	über	21,5 Proc.	spec.	Gew.	0,915,
-	190° — 202°	-	Nichts,			
-	202° — 210°	-	22,0 Proc.	-	-	0,945,
-	210° — 225°	-	28,0 -	-	-	0,977.

Der Rückstand (spec. Gew. 0,998) erwies sich ebenso wie die einzelnen Destillate vollkommen frei von Kampher, welcher bekanntlich bei 200° destillirt. Eine zweite Probe B einer andern Sorte des Oeles vom spec. Gew. 0,995, gleichfalls von dunkler Farbe, wurde mehrere Stunden über dem Siedepunkt des Kamphers erhitzt, ohne dass das geringste Destillat erhalten werden konnte. Mac Ewan stellte nun mit mehreren anderen Proben von ähnlicher Beschaffenheit Versuche an, deren Resultate übereinstimmten; hieraus zieht Mac Ewan den Schluss, dass hohes spec. Gewicht und dunkle Farbe Beweis für die Abwesenheit von Kampher sei. Die Ergebnisse von Versuchen mit Oelen von blasserer Farbe und zwar C wasserhell, D und E strohgelb und F bernsteingelb, waren bei der Destillation folgende: Es destillirten bei

C.	
140° — 150° C.	4 Proc.
150° — 170°	32 -
170° — 190°	30 -
190° — 202°	6 -

D.	
175° — 192° C.	38,5 Proc.
192° — 202°	31,5 -

E.	
150° — 178° C.	18,5 Proc.
178° — 190°	40,5 -
190° — 202°	10 -

F.	
180° — 195° C.	7,5 Proc.
195° — 205°	20 -

Bei der bei jeder Probe angegebenen höchsten Temperatur destillirte Kampher; die dunkelbraunen Rückstände zeigten nach dem Abkühlen auch Krystalle von Kampher. Keins der einzelnen Destillate enthielt eine Spur davon bei 0°. Das specifische Gewicht der Destillate zwischen 150° und 178° schwankte zwischen 0,886 und 0,892, derjenigen zwischen 170° und 195° zwischen 0,901 und 0,921. Den Kamphergehalt in jedem einzelnen Oele quantitativ zu bestimmen, gelang Mac Ewan nicht, da dies beim Erhitzen wegen der Umsetzung des Camphorogenols in Camphor unausführbar war. Soviel konnte jedoch festgestellt werden, dass die Probe C die bei Weitem grösste Ausbeute an Kampher lieferte. Die Probe F kommt hinsichtlich ihres spec. Gewichts und demjenigen der Destillate den Proben A und B am nächsten, weshalb Mac Ewan dasselbe für eine Mischung aus einem Oele, wie etwa D, mit einem Rückstande hält, welcher nachträglich Kampher hinzugefügt wurde. Diese Ansicht gewinnt auch dadurch an Wahrscheinlickeit, dass bei F eine höhere Temperatur zur Destillation des Kamphers erforderlich war, als bei den übrigen Sorten. Die Probe C dürfte also die für pharmaceutische Zwecke geeignetste Sorte sein. (*Pharm. Journ. and Transact.* **900,** *266.*)

Ueber animalisches Tannin berichtet M. Villon in seiner Arbeit: Es giebt bekanntlich viele Arten von vegetabilischem Tannin und ausserdem das synthetisch dargestellte, die Digallussäure. Verfasser hat nach seiner Angabe lange nach einem Tannin geforscht, dessen Bildung in einem thierischen Körper, entweder in den Secreten oder in den Muskeln vor sich gehen sollte, bis er im Verlaufe seiner Studien auf die Entdeckung Penaut's geführt wurde, welcher schon im Jahre 1810 in dem Kornwurm (calandra granaria), in Deutschland bisweilen Wibel genannt, die Gallussäure entdeckte.

Zur Gewinnung des Tannins aus diesen Würmern wird von Villon folgende Methode empfohlen: Die Thiere werden mittelst Chloroform getödtet, dann zerstossen und mit kochendem 90procentigem Alkohol eine Stunde digerirt. Nach Entfernung des Alkohols durch Destillation wird der Rückstand in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft und mit Essig ausgezogen, dann filtrirt, mit dem halben Volumen Wasser verdünnt und mit ammoniakalischer Zinkacetatlösung gefällt. Werden nun ca. $^2/_3$ des ganzen Niederschlages, d. h. nach Entfernung des zuerst und zuletzt entstehenden, gesammelt, so erhält man reines Zinktannat, während Gallussäure, Albumin etc.

in Lösung bleiben. Das gefällte gerbsaure Zink wird auf ein Filter gebracht, mit verdünnter Ammoniaklösung ausgewaschen und mit destillirtem Wasser nachgespült. Der getrocknete Niederschlag wird mit Wasser geschüttelt und mit Oxalsäurelösung bis zur gänzlichen Fällung des Zinks gekocht. Das tanninhaltige Filtrat wird bis zur Syrupdicke eingedampft, am besten im Vacuum und über Schwefelsäure getrocknet. Um ganz reines Tannin zu erhalten, wird der Rückstand verrieben, in Essigäther gelöst, filtrirt und unter gelindem Erwärmen verdampft.

500 Theile Kornwürmer liefern 15 Theile Tannin, welches kleine gelblich-rothe Blättchen darstellt, löslich in 10 Theilen kalten Wassers, in wasserhaltigem Aether, Essigäther, Aethyl- und Methylalkohol, Aceton und Chloroform; unlöslich in wasserfreiem Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzin. Das so erhaltene Tannin besitzt alle Eigenschaften des bisher gebräuchlichen, indem es gleich diesem Albumin und Caseïn fällt und von der Haut und anderen thierischen Stoffen absorbirt wird; natürliche wie synthetisch dargestellte Alkaloïde werden durch dasselbe gefällt. Ferrisalzlösungen werden blauschwarz gefällt, wobei die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit eine röthlichgelbe Färbung annimmt. Die elementare Zusammensetzung dieses Tannins ist

C	53,23	53,15
H	5,64	5,68
O	41,13	41,17

entsprechend der Formel $C^{28}H^{16}O^{16}$. Das Bleisalz dieser Säure enthielt 40 Proc., das Kupfersalz 23,78 Proc. und das Zinnsalz 87,3 Proc. Schwefelsäure zerlegt dieselbe in Glycose, Gallussäure und eine amorphe, dem Phlobaphen ähnliche Masse. Practisch dürfte dieses Tannin in der Gerberei, dann als Ersatz für Catechu und Gambir in der Färberei, sowie auch in der Therapie Verwendung finden. (*Moniteur des produits chimiques.*)

Als neues Geruchscorrigens für Jodoform wird von H. Helbing das ätherische Oel von Evodia fraxinifolia, einer mittelasiatischen Rutacee, als energisch wirkend empfohlen. Damit angestellte Versuche haben das überraschende Verschwinden jedweden Geruchs sowohl des Jodoforms als des ätherischen Oels ergeben, was bei den bisher gebräuchlichen Desodorirungsmitteln wie Cumarin, Ol. foeniculi etc. nicht der Fall ist. (*Pharmaceut. Journ. and Transact.* **899,** *298.*)

Carminlösung als Färbungsmittel auch für alkalische Lösungen wird folgendermaassen dargestellt: 15 g Carmin werden mit 90 g Ammoniak gelöst und unter Agitiren 90 g Glycerin hinzugefügt, dann so lange auf dem Dampfbade erhitzt, bis alles Ammoniak verjagt ist, endlich soviel Wasser zugesetzt, bis das Gewicht des Ganzen 240 g beträgt. Diese Lösung lässt sich zur Färbung alkalischer Lösungen verwenden, ohne dass die bekannte Erblassung eintritt. (*Drugg. Circ. and Chem. Gazette.*)

Paraffin in Gummibonbons. — In Liverpool wurden unlängst in einer confiscirten Menge sog. Gummibonbons nach Ausweis der Analyse 38 Proc. festes Paraffin gefunden; das Uebrige bestand aus Zucker und Farbstoff. (*Drugg. Circ. and Chem. Gazette.*)

Von den **Knollen von Drosera Whittakeri** gelang es Prof. E. H. Rennie mittelst Schwefelkohlenstoff einen flüchtigen rothen Farbstoff abzuscheiden, welcher Seide je nach der Beizung intensiv zu färben im Stande ist. Zur Darstellung werden die zerstossenen Knollen mit heissem Alkohol ausgezogen, der Auszug destillirt, dann mit Wasser gefällt und der Niederschlag sublimirt. Das Sublimat wird durch wiederholtes Umkrystallisiren mittelst Alkohol oder Essigsäure in zwei verschiedene Verbindungen getrennt: rubinrothe prismatische Blättchen von der Formel $C^{11}H^{8}O^{5}$ und orangerothe Nadeln $C^{11}H^{8}O^{4}$, beide höchst wahrscheinlich Derivate des Methylnaphthachinons. (*Americ. Journ. Pharm.* **59,** *445.*)

Synthetisches Styrolen. — Varet und Vienne stellten das Styrolen synthetisch folgendermaassen dar. 200 g Benzol wurden mit 50 g Aluminiumchlorid vermischt und in dieses Gemenge ein Strom von Acetylengas während 30 Stunden hindurchgeleitet. Nach Entfernung des unveränderten $AlCl^3$ durch Auswaschen restirte eine ölige Flüssigkeit, welche der fractionirten Destillation unterworfen, drei verschiedene Kohlenwasserstoffe lieferte. Das erste zwischen 143° — 145° übergehende Product, welches 80 Proc. des Ganzen betrug, bestand aus reinem Styrolen ($C^6H^5 \cdot CH \cdot CH^2$), einem der Hauptbestandtheile des flüssigen Styrax, welches Berthelot durch Leiten von Acetylen- und Benzoldampf durch eine rothglühende Röhre bereits dargestellt hat. Das zweite zwischen 265° und 270° erhaltene Destillat bestand aus Diphenylaethan $(C^6H^5)^2CH \cdot CH^3$. Das dritte Product war ausschliesslich Dibenzyl ($C^6H^5 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot C^6H^5$), ein dem Diphenylaethan isomerer Körper. Diese Versuche zeigten aufs Neue, wie sehr sich das Aluminiumchlorid zur Sprengung des Benzolrings eignet. (*The Chimist and Drugg.* **388,** *397.*)

Künstliches Pilocarpin. — Den Chemikern E. Hardy und G. Calmels gelang die Synthese des Pilocarpins. Der complicirte Vorgang besteht aus zwei Hauptphasen. Zunächst wird Pyridinmilchsäure in Pilocarpidin, letzteres dann in Pyridin übergeführt. (*Chem. and Drugg.*)

Eine neuentdeckte Spargelart. — In den Steppen von Akhal-Tekiz im asiatischen Russland hat man eine Asparagusart von seltener Grösse entdeckt. Botanisch wurde diese Pflanze bisher nicht bestimmt, doch wird berichtet, dass der Stengel eine Höhe von 5 — 6 Fuss und eine Dicke von 10 — 15 cm Durchmesser erreicht. Der Geschmack dieser wilden Spargelart soll dem der besten europäischen Varietäten nicht nachstehen. (*Pharm. Journal.*)

Dioxynaphthalin. — Einer der neueren therapeutisch wichtigen Körper ist das Dioxynaphthalin. Es sind mehrere Verbindungen bekannt, welche dieselbe Zusammensetzung wie Dioxynaphthalin, nämlich $C^{10}H^6(OH)^2$ besitzen. Der Schmelzpunkt dieses in die Medizin eingeführten Körpers ist bei 186° C., wodurch er sich von seinen Homologen unterscheidet, sowie auch durch die Herstellung. Dargestellt wird das Dioxynaphthalin durch Sättigen von Naphthalindisulfonsäure mit Kalilauge. Dr. Lépine wandte das Präparat in Dosen von 0,25 g als Roborans mit Erfolg an. Grössere Gaben wirkten deprimirend und in zwei Fällen, in denen je 1 g als Einzelgabe gereicht wurde, trat Cyanose ein. (*Pharm. Journ. and Trans.* **901,** *278.*)

Fluorverbindungen als Antiseptica. — W. Thompson wies in einem auf der Chemic. Sect. of the Brit. Assoc. gehaltenen Vortrage auf die hervorragende antiseptische Bedeutung der Fluorverbindungen, namentlich des Natriums, Kaliums und Ammoniums hin. Dem Natriumsalz der Siliciumfluorwasserstoffsäure giebt Thompson den Vorzug, indem dieses Salz nicht giftig, geruchlos und im Verhältniss von 0,61 : 100 in Wasser löslich ist. Eine gesättigte Lösung des Salzes wirkt zwar nicht irritirend auf Wunden, doch ist sie antiseptisch wirksamer als eine Sublimatlösung 1 : 1000. Der allgemeinen Wundbehandlung steht überdies die Giftigkeit des Sublimats im Wege. (*Pharm. Journ. and Trans.* **901,** *279.*)

Peptonisirtes Serum bei subcutanen Injectionen. — Die Anwendung von Peptonlösungen als Vehikel zu Injectionen mit Quecksilber- und anderen Verbindungen hat stellenweise zu grossen Unzuträglichkeiten geführt. M. Raynaud stellte zur Abstellung dieser Mängel eine Flüssigkeit dar, welche vom Blute leichter resorbirbar und deren praktische Anwendung gefahrlos ist. 5 g reines Blutalbuminpepton werden mit 75 g dialysirtem Pepsin, 75 g destillirten Wassers und 19 Tropfen officineller Salzsäure 72 Stunden lang bei 46° C. digerirt. Die erhaltene Flüssigkeit, welche ungefähr 4 g Pepton enthält neben geringer Menge von Syntonin, Salzen etc., wird durch Ferrocyankalium nicht verändert. Die Lösung wird durch Dialyse gereinigt, ein-

geengt und auf Glasplatten zur Trockne gebracht, auf welchen kleine, mattglänzende, krystallinische, hygroskopische Blättchen zurückbleiben. Aus der wässrigen Lösung dieser Krystallblättchen wird durch absoluten Alkohol alles Pepton als weisser pulveriger Niederschlag gefällt. (*Pharm. Journ. and Trans.* **901**, *279.*) ***B.***

Die Bestimmung des Stärkemehlgehaltes in Kartoffeln wird nach Girard in der Weise ausgeführt, dass man in einem bestimmten Gewicht geschabter Kartoffeln zunächst die Cellulose durch Behandlung mit Salzsäure aufschliesst, wozu dreistündige Digestion mit dem doppelten Gewicht 0,2-procentiger Säure hinreicht. Dann lässt man auf das Gemenge das vierfache Gewicht der Kartoffeln einer Lösung von Kupferoxyd in Ammoniakflüssigkeit einwirken und zwar während 12 Stunden, wodurch alle Cellulose gelöst wird. Jetzt wird die Mischung mit Essigsäure übersättigt und nun zur eigentlichen Bestimmung des Stärkemehls geschritten, zu welchem Behuf man sich durch Auflösen von 3,05 g Jod und 4 g Jodkalium auf 1 Liter eine Normallösung bereitet, von welcher je 10 ccm 0,25 g Stärke oder 1 Procent Stärkemehlgehalt der untersuchten Kartoffeln entsprechen, wenn man von diesen 25 g in Untersuchung genommen hat. Der Sättigungspunkt des Stärkemehls mit Jod ist nicht schwer zu finden, wenn man, einmal in dessen Nähe gelangt, von Zeit zu Zeit nach einem neuen Zusatz von Jodlösung einen Tropfen der Mischung auf mit Kleister bestrichenes und wieder getrocknetes Papier bringt und sogleich wieder abspült. Bleibt ein blauer Fleck, so hat man schon einen Jodüberschuss zugesetzt. Eine zweite Bestimmung, bei der man gegen den Endpunkt mit zehnfach verdünnter Jodlösung titrirt, lehrt den Stärkemehlgehalt ganz genau kennen. Da übrigens auch die vorhandenen Proteïnkörper Jod verbrauchen, so muss eine Correctur angewendet werden, indem man von dem gefundenen Procentgehalt 0,5 Procent abzieht und damit den wahren Stärkemehlgehalt der Kartoffeln erhält. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1877, T. XVI, p. 224.*)

Der organische Stickstoff des künstlichen Düngers kann ganz verschiedenen Arten thierischer Abfälle entstammen und soll es nach den Erfahrungen der Landwirthe keineswegs gleichgültig sein, welcher Art. Getrocknetes Blut und Fleisch gelten bei gleicher absoluter Stickstoffmenge für ungleich werthvollere Düngermaterialien, als Horn oder Haut. In einem bestimmten Falle wurde daher an Gassaud die Frage gestellt, ob der Stickstoff eines derartigen Kunstdüngers von dem einen oder anderen der genannten Körper herrühre. Von der Ansicht ausgehend, dass etwaige Verwendung von Haut zur Fabrikation jenes Düngers nur in Form von Lederabfällen stattgefunden haben könne, bereitete sich Gassaud einen Auszug des Düngers einerseits, einen solchen von Leder mit heissem Wasser andererseits, ferner Auszüge von Horn, Blut und Fleisch, endlich eine einfache Tanninlösung. Während die Auszüge von Fleisch, Blut und Horn durch nachbenannte Reagentien sich nicht veränderten, gab Eisenchlorid mit dem Auszug von Dünger einen blaugrauen, von Leder einen blauschwarzen Niederschlag, ebenso mit Tanninlösung. Kaliumbichromat gab mit allen dreien einen braunen, Eisenacetat einen dunkelvioletten, Fuchsin einen rothen Niederschlag. Damit war die Gegenwart von Haut, bez. Lederabfällen erwiesen. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 223.*)

Carbol- und Jodoformgaze bereitet für den Bedarf der Pariser Hospitäler Doux mit Hülfe folgender Lösungen.

1) Glycerin . . 1,0 g
   Colophon . . 0,5 -
   Terpentin . 0,5 -
   Phenol . 100,0 -
   Spiritus . 1250,0 -

In diese Flüssigkeit werden 25 m in passende Stücke zertheilter Gaze eingelegt, nach 3 Stunden herausgenommen, leicht ausgepresst und auf

Schnüren an einem zugigen Orte getrocknet, wozu 20 Minuten genügen, worauf man kleinere Mengen in Pergamentpapier verpackt und diese Packete in gut schliessenden Kästen aufbewahrt.

2) Ricinusöl . . .	0,5 g
Colophon . . .	0,2 -
Jodoform . .	50,0 -
Spiritus . .	500,0 -
Aether . . .	500,0 -

Hiermit werden 10 m durch Waschen von der etwaigen Appretur befreiter Gaze in Abschnitten von je 1 m auf je 100 g Flüssigkeit in flacher Schale getränkt, unter Lichtabschluss bei 25—30° getrocknet, was etwa 20 Minuten in Anspruch nimmt, und in obiger Weise in Holz- oder Pappe-, nicht in Metallkästen aufbewahrt. Zur Beseitigung des Jodoformgeruchs an den Händen wird Iristinctur empfohlen. (*Journ. Pharm. Chim. 1887. Tom. XVI, p. 201.*) Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten von Engler und Prantl. (Leipzig. W. Engelmann, 1887.)

Ausgegeben die Lieferungen 9, 10 und 11. Die erste bringt den Schluss der den Palmen nahestehenden, auf das tropische Amerika beschränkten Familie der Cyclanthaceae (O. Drude). S. 102 bis Schluss behandelt Prof. Engler die Araceae. In gleich ausführlicher Weise und Anordnung werden auch bei dieser Familie Vegetationsorgane, anatomisches Verhalten, Blüthenverhältnisse, Bestäubung, Frucht und Samen, geographische Verbreitung, Eigenschaften und Nutzen derselben besprochen. Darauf folgt die Eintheilung der Familie in ihre zahlreichen Gruppen (24), darunter die der Pothoideae-Acoreae von pharmaceutischen Interesse. In der 10. Lieferung werden die Amaryllidiaceae, Velloziaceae, Taccaceae, Dioscoraceae und von der Iridaceae die Gruppe Crocoideae mit ihren Gattungen besprochen (H. Pax-Breslau). In der 11. Lieferung lernen wir neben A. Engler, der die Flagellariaceae, Mayacaceae, Xyridaceae und Rapateaceae bearbeitet, zwei neue Mitarbeiter an dem schönen Werke kennen, G. Hieronymus-Breslau — und L. Wittmack-Berlin —, der erstere für die Eriocaulaceae, letzterer für die Bromeliaceae. Die Anordnung bezüglich des Textes ist auch hier dieselbe; schöne Figuren- und zahlreiche Einzelbilder sind dem Texte beigegeben und erhöhen den Werth dieses umfassenden botanischen Handbuches. *Bertram.*

Dr. Otto Dammer, **Bibliothek der gesammten Naturwissenschaften.** (Stuttgart, Verlag von Otto Weisert. 1887.)

Die vorliegende 2. Lieferung behandelt zunächst die Physiologie der Aufsaugung — Absorption und Resorption — des Blutes, des Herzens und des Blutkreislaufes, nachdem in der ersten die Geschichte der Nahrungsmittel nach ihrer Einführung in den Organismus bis zur Umwandlung in eine breiweiche Masse, den Chylus, besprochen, und schliesst mit der Physiologie der Athmung — Respiration — ab. Ueberall werden die dabei in Betracht kommenden mechanischen und physikalischen Funktionen, chemischen Processe etc. eingehend erörtert, der Text durch eine Reihe beigefügter trefflicher Holzschnitte — Blutkörperchen, Blutkrystalle, Lage des Herzens und seiner Zusammensetzung etc. — ergänzt und damit das Verständniss wesentlich erleichtert. Die Darstellung ist überall klar und ansprechend, auch für den gebildeten Laien, und wenn nach den beiden vorliegenden Lieferungen ein Schluss auf das ganze Werk gestattet, so darf dem Unternehmen eine freundliche Aufnahme gewünscht werden. *Bertram.*

Gaea, Natur und Leben. Herausgegeben von Dr. H. Klein. Leipzig, Ed. Heinr. Mayer. 23. Jahrg. 1887, Heft IX und X.

Ausser ¡Fortsetzungen der in den vorhergehenden Heften begonnenen Abhandlungen — die Quadratur des Kreises von Dr. Brückner, die Entstehung der festen fossilen Brennstoffe von Braun — bringen dieselben unter anderen einen Vortrag „Beobachtung und Experiment im Alterthum", gehalten im polytechnischen Verein von Prof. Dr. Günther, in dem er nachzuweisen versucht, dass es der antiken Welt nicht an Sinn für Natur und experimentelle Naturforschung, an Beobachtungsgabe und mechanischem Erfindungsgeiste gefehlt habe. Sie enthalten ausser einem Abdruck aus der Zeitschrift d. Ges. f. Erdkunde über „Land und Leute in den nordamerikanischen Südstaaten" von Dr. Deckert, desgl. einen aus der Zeitschrift der deutschen geol. Ges. über das Alter einiger Theile der südamerikanischen Anden und eine für den Geographen und Ethnographen wichtige Abhandlung von H. Adamy „die schlesischen Ortsnamen, ihre Entstehung und Bedeutung". Im 10. Hefte bespricht Herausgeber die Wetterprognosen der deutschen Seewarte und weist durch ziffermässige Belege nach, dass dieselben nicht wie behauptet 80 Proc. Trefferprocente ergeben, sondern nur etwa 50 Proc., sich also nahezu mit den Nichttreffern ausgleichen. Am zutreffendsten sind nach ihm die Temperaturprognosen, am ungünstigsten die Regenprognosen. Allgemeine Wetterprognosen, die von einer bestimmten Centralstelle für einen grösseren Bezirk ausgegeben werden, haben nach ihm zur Zeit für praktische Zwecke keine nennenswerthe Bedeutung, lokale Prognosen, bei denen neben der allgemeinen Druckvertheilung die örtlichen Wetterzeichen berücksichtigt werden, verdienen den Vorzug. Unter den Rubriken „naturwissenschaftliche Beobachtungen, vermischte Nachrichten etc." wird den neueren Erscheinungen und Vorkommnissen wie bisher Rechnung getragen. Beide Hefte bewähren sich wieder als Quelle der Anregung und Belehrung.

Jena. *Bertram.*

Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlich geordnete Mittheilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Literatur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen. 1886. Zweites Halbjahr, erste Hälfte. Mit in den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin 1887. R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung.

Das vorliegende Heft enthält: Baumaterialien, Farben, Fette und Oele, Beleuchtungs- und Heizmaterialien, gegohrene Getränke, Gerben, Gewebe, Glas und Thon, Holz und Horn, Kautschuk, Klebmaterialien, Lacke, Metalle. — Vierteljährlich erscheint ein Heft dieses allseitig beliebten Repertoriums. *G. H.*

Verbreitung des Cumarins im Pflanzenreiche. Von Dr. Hugo Lojander. Separatabdruck aus dem „Journal de Pharmacie d'Alsace-Lorraine". Strassburg, 1887.

Verfasser zeigt in seiner interessanten Arbeit, wie ausserordentlich verbreitet das Cumarin im Pflanzenreiche ist; er führt 31 Pflanzenarten auf, die sich auf 11 Familien vertheilen, von welchen die Papilionaceen am besten (mit 9 Arten) vertreten sind, in zweiter Reihe kommen die Gramineen (6) und in dritter die Orchideen (4 Arten). *G. H.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. November. 2

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 22. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 22.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

Ausgegeben den 30. November.

C. Bücherschau.

Anzeigen.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 22. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Ueber die Alkaloïde des Bockshornsamens.

Von E. Jahns in Göttingen.

Der Bockshornsamen (von Trigonella foenum graecum) ist bis jetzt noch keiner eingehenderen chemischen Untersuchung unterzogen; nur allgemein verbreitete Pflanzenstoffe werden als seine Bestandtheile aufgeführt und sind ihrer Menge nach bestimmt worden. Bei der geringen Bedeutung, welche dieser obsolete, trotzdem aber in die deutsche Pharmakopöe aufgenommene Samen heutzutage für die Heilkunde besitzt, ist es sehr erklärlich, dass ihm auch in chemischer Beziehung keine sonderliche Beachtung zu Theil wurde. Die bedeutende Menge Schleim, welche er enthält, daneben vielleicht auch der in geringer Menge vorhandene Bitterstoff, sind diejenigen Bestandtheile, derentwegen der Samen als Arzneimittel gebraucht wird. Nach anderen wirksamen Stoffen zu suchen, lag keine Veranlassung vor.

Die Beobachtung, dass der Bockshornsamen, wie so manche andere Samen von Papilionaceen, Alkaloïde enthält, war die Veranlassung zu der nachfolgend mitgetheilten Untersuchung.[1] Sie erstreckt sich nur auf diese Alkaloïde, da eine gleichmässige Berücksichtigung sämmtlicher Bestandtheile des Samens von vornherein nicht beabsichtigt war.

Der Nachweis eines Alkaloïdgehaltes war unschwer zu führen, die Gewinnung der Basen in grösserem Maassstabe stiess indessen auf mannigfache Schwierigkeiten. Abgesehen davon, dass die

---

1) Ein Theil dieser Arbeit wurde schon vor einiger Zeit (1885) in den Berichten d. chem. Gesellsch. (18, 2518) veröffentlicht. Nach dem jetzt erfolgten Abschluss der Untersuchung theile ich sie nachstehend im Zusammenhange mit.

Samen sie nur in geringer Menge enthalten und in Folge dessen die Verarbeitung einer beträchtlichen Quantität[1] Rohmaterial erforderlich war, erschwerte die Leichtlöslichkeit in Wasser ihre Abscheidung und machte ein sehr umständliches Darstellungsverfahren erforderlich, das sich ohne Beeinträchtigung der Ausbeute nicht wesentlich vereinfachen liess. Das eine der gefundenen Alkaloïde, im Folgenden als Trigonellin bezeichnet, war fest und gut krystallisirbar; ein zweites, flüssiges, erwies sich bei der weiteren Untersuchung als identisch mit Cholin.

Zur Darstellung wurden die gepulverten Samen zweimal mit 70 proc. Weingeist in der Wärme ausgezogen, von den filtrirten Tincturen wurde der Weingeist abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit, nachdem sie durch Behandlung mit Aether vom fetten Oel und Harz befreit war, mit Bleiessig gefällt. Nach jedesmaligem Zusatz von Bleiessig wurde zugleich durch Soda die neutrale Reaction wiederhergestellt und die Fällung in dieser Weise fortgesetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Ohne gleichzeitige Neutralisation muss ein sehr bedeutender Ueberschuss von Bleiessig angewandt werden, um eine vollständige Ausfällung zu erreichen. Der sehr voluminöse gelbe Niederschlag wurde abfiltrirt und ausgepresst, aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Natriumphosphat beseitigt, und die filtrirte, dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit bis zum dünnen Syrup eingedampft (auf $^1/_4$ bis $^1/_3$ vom Gewicht der verarbeiteten Samen).

Die Abscheidung der Alkaloïde aus diesem Extract durch Fällung mit einem der bekannten Alkaloïdreagentien stiess insofern auf Schwierigkeiten, als die, trotz der vorgängigen Reinigung mit Bleiessig noch in grosser Menge vorhandenen extractartigen und eiweissartigen Stoffe[2] die Fällung theils völlig verhinderten, theils erheblich verzögerten, oder auch zum Theil mit gefällt wurden, so dass sehr unreine Niederschläge entstanden. So gab z. B. Kalium-Quecksilberjodid, das die reinen Alkaloïde leicht fällt, auch nach starkem Ansäuern gar keinen oder nur einen sehr geringen Niederchlag; Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure erzeugten in

1) Es wurden über 100 kg Samen verarbeitet.

2) Bei der Ausführung im Kleinen lassen sich diese Stoffe durch einen grossen Ueberschuss Alkohol ausfällen, wenn auch nur theilweise, da sie in 70 proc. Weingeist löslich sind. Im vorliegenden Falle, wo es sich um beträchtliche Mengen Flüssigkeit handelte, bot diese Behandlung keinen wesentlichen Vortheil.

mässiger Menge gleichfalls keinen Niederschlag, erst bei Anwendung eines beträchtlichen Ueberschusses entstand eine voluminöse Fällung, die aber zum grössten Theile aus einer Eiweissverbindung bestand. Am geeignetsten erwies sich Kalium-Wismutjodid, das die Basen, wenn auch erst nach einiger Zeit, doch leidlich vollständig niederschlägt. Auch hierbei ist nicht zu vermeiden, dass Eiweisstoffe in reichlicher Menge mitgefällt werden. Zur Beseitigung der letzteren wurden die Alkaloïde aus der Wismutverbindung in die Jodquecksilberverbindung übergeführt und erst aus dieser rein gewonnen.

Der nach obigen Angaben hergestellte, zum Syrup concentrirte Samenauszug wurde demnach mit Schwefelsäure stark sauer gemacht (auf 1 kg des Auszuges etwa 50 g conc. Schwefelsäure [1]) und mit einer genügenden Menge Kalium-Wismutjodid-Lösung [2] versetzt. Der sogleich entstehende ziegelrothe Niederschlag bestand aus bald zusammensinternden, klebrigen Flocken, allmählich folgte eine krystallinische Abscheidung, die sich im Verlauf von acht Tagen noch erheblich vermehrte. Der Niederschlag wurde nach längerem Stehen abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure einigemale abgewaschen und mit warmer Sodalösung in geringem Ueberschuss zersetzt. Die vom Wismutcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit, neben den jodwasserstoffsauren Alkaloïden Jodnatrium, Eiweissstoffe und überschüssige Soda enthaltend, wurde mit Schwefelsäure genau neutralisirt, bis nahe zum Sieden erhitzt und solange mit einer Quecksilberchlorid-Lösung versetzt, als noch ein hellgelber Niederschlag entstand und überschüssiges Jodnatrium vorhanden war. Ein geringer Ueberschuss von Quecksilberchlorid, sich durch Röthung des Niederschlags bemerkbar machend, schadet nichts, kann event. auch durch Zusatz einiger Tropfen Jodkaliumlösung beseitigt werden. Beim Erkalten schied sich noch eine weitere Menge desselben Alkaloïddoppelsalzes in anscheinend octaëdrischen Krystallen aus. Dieses so gefällte Doppelsalz besteht ausschliesslich aus Cholin-Quecksilber-

---

1) Je grösser die Menge Schwefelsäure, desto mehr Eiweissstoffe werden mitgefällt. Jedenfalls muss der Säurezusatz aber so bemessen werden, dass nach Zersetzung der in Lösung befindlichen Acetate und Phosphate ein Ueberschuss verbleibt.

2) Bereitet durch Eintröpfeln einer Lösung von 80 g Wismutsubnitrat in 200 g Salpetersäure in eine Auflösung von 272 g Jodkalium in 400 g Wasser.

jodid, während das Trigonellin aus neutraler Lösung, wenn sie angemessen verdünnt ist, nicht gefällt wird.

Die vom Cholin-Quecksilberjodid abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure angesäuert. Die Jodquecksilberverbindung des Trigonellins fiel zum Theil sofort in öligen, bald krystallinisch erstarrenden Tropfen aus, eine weitere Menge des Doppelsalzes schied sich allmählich in prismatischen Krystallen und Blättchen ab. Nach weiterem Eindampfen der abgegossenen Flüssigkeit und abermaligem Eintröpfeln von Quecksilberchlorid-Lösung (bei Siedehitze) bis zur beginnenden Abscheidung von Quecksilberjodid krystallisirte beim Erkalten noch ein erheblicher Theil des Trigonellin-Salzes aus. Die Quecksilberjodid-Verbindung der Eiweissstoffe (Fibrinproteïnstoffe) bleibt in der Mutterlauge. Beim Sättigen derselben mit Chlornatrium oder Natriumsulfat scheidet sie sich als terpenthinartige, in reinem Wasser leicht lösliche Masse aus.

Die erhaltenen Quecksilberdoppelsalze wurden zur Reinigung, jedes für sich, noch einmal in heisser Jodkaliumlösung gelöst und durch Zufügung der erforderlichen Menge Sublimatlösung, wie oben beschrieben, wieder abgeschieden. Die Isolirung der reinen Basen aus diesen Doppelsalzen geschah in bekannter Weise nach der von Schmiedeberg und Koppe beim Muskarin befolgten Methode. Die Ausbeute betrug etwa 0,05 Proc. Cholin und 0,07 — 0,13 Proc. Trigonellin.

Cholin.

Das Cholin, als Gemenge der freien Base mit dem Carbonat erhalten, bildete einen stark alkalischen Syrup, der auch nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirte. Beim Erhitzen mit Kalilauge bildete sich Trimethylamin. Zur Identificirung wurde das charkteristische Platindoppelsalz dargestellt, indem die Lösung des Cholins in absolutem Alkohol mit Salzsäure angesäuert und mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid gefällt wurde. Aus der wässrigen Lösung des mit Alkohol ausgewaschenen Niederschlages krystallisirte die Verbindung bei langsamer Verdunstung wasserfrei in prächtig ausgebildeten, orangerothen Tafeln, die bei einiger Sorgfalt leicht eine ansehnliche Grösse erreichten. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,5102 Substanz gaben 0,3677 CO^2 und 0,2189 H^2O,
0,3388 - - 0,1073 Pt.

Gefunden:		Berechnet für $(C^5H^{14}NOCl)^2PtCl^4$:
C	19,46 Proc.	19,48 Proc.
H	4,76 -	4,55 -
Pt	31,71 -	31,63 -

Herr Dr. Rinne hierselbst hatte die Güte, die Krystalle zu messen, und fand sie vollkommen übereinstimmend mit den Cholinplatinchlorid-Krystallen, welche Söffing [1] untersucht hat. Nach Herrn Dr. Rinne's gefälliger Mittheilung sind es monokline Krystalle der Combination

$\infty \grave{P} \infty, \ \infty P \bar{2}, \ \infty P \bar{\infty}, \ +P, \ -P$, tafelförmig noch $\infty \grave{P} \infty$.

Das Golddoppelsalz war schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirte aus letzterem in feinen Nadeln. Gefunden wurden 44,39 Proc. Gold (berechnet 44,44 Proc.).

Es kann hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass die flüssige Base des Bockshornsamens identisch mit Cholin ist.

Trigonellin, $C^7H^7NO^2 + H^2O$.

Die wässrige Lösung des reinen Alkaloïds, wie man sie nach dem Schmiedeberg'schen Verfahren erhält, darf nur mit Vorsicht zur Trockne gebracht werden. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade färbt sie sich, sobald sie concentrirter wird, gelb und schliesslich braun. Es wird dies durch die geringe Menge Cholin veranlasst, die unvermeidlich noch beigemengt ist. Am besten wird die Trigonellinlösung zunächst auf dem Wasserbade eingedampft, solange es ohne Gelbfärbung angeht, dann aber in sehr gelinder Wärme vollends zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird wiederholt aus 96 proc. Alkohol umkrystallisirt.

Das Trigonellin bildet farblose, flache Prismen von schwach salzigem Geschmack. Es ist etwas hygroskopisch, an feuchter Luft allmählich zerfliessend, sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Die Lösungen reagiren neutral. Es ist nicht unzersetzt schmelzbar, beim Erhitzen verliert es erst Wasser, schmilzt dann unter Aufblähen und Braunfärbung und hinterlässt eine voluminöse, schwer verbrennliche Kohle. In der wässrigen Lösung

---

1) Söffing, Krystallographische Untersuchung einiger organischer Verbindungen. Göttingen 1883 (Diss.).

erzeugt Kalium-Wismutjodid und verdünnte Schwefelsäure einen krystallinischen, ziegelrothen Niederschlag, Phosphormolybdänsäure reichliche Fällung, Gerbsäure eine schwache Trübung, Goldchlorid fällt nur die nicht zu verdünnte Lösung, ebenso wird durch Bromwasser nur eine concentrirte Lösung der freien Base oder ihrer Salze gefällt, der entstehende orangegelbe Niederschlag verschwindet bald wieder. Jodjodkaliumlösung fällt Lösungen des freien Alkaloïds nicht, wohl aber entsteht beim Ansäuern ein aus feinen Nadeln bestehender, dunkel gefärbter Niederschlag. Wie bereits erwähnt, wird durch Kalium-Quecksilberjodid die (neutrale) Lösung des freien Alkaloïds nicht gefällt, dagegen werden aus der angesäuerten, concentrirten Lösung ölige, alsbald zu Nadeln erstarrende Tropfen abgeschieden. War die Lösung verdünnt, so bleibt sie anfangs klar, nach kurzer Zeit aber krystallisiren feine, gelbe Nadeln aus, Jodkalium verhindert die Fällung. Quecksilberchlorid, Pikrinsäure und Platinchlorid fällen nicht. Durch eine Spur Eisenchlorid wird die Lösung des Trigonellins röthlich gefärbt, beim Erwärmen mit Alkalien wird sie gelb und dann braun. Ebenso wirkt, wie erwähnt, das Cholin.

Das Trigonellin enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° entweicht. Ein Verwittern über Schwefelsäure im Exsiccator wurde nicht beobachtet.

0,4475 kryst. Trigonellin verlor bei 100° getrocknet 0,0533 H^2O.

0,391 verlor 0,0468 H^2O.

Gefunden:			Berechnet für $C^7H^7NO^2 + H^2O$:
H^2O	11,9	12,0	11,63 Proc.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Alkaloïds führte zu der oben angegebenen, durch die Zusammensetzung des Platinsalzes bestätigten Formel

0,2643 Substanz gaben 0,5927 CO^2 und 0,131 H^2O.

0,2374 Substanz gaben 21,2 ccm Stickstoff bei 15° und 758 mm Barometerstand.

Gefunden:		Berechnet für $C^7H^7NO^2$:
C	61,14	61,28 Proc.
H	5,48	5,12 -
N	10,4	10,24 -

Obwohl neutral reagirend, verbindet sich das Trigonellin doch mit Säuren zu wohl charakterisirten Salzen. Das salzsaure Tri-

gonellin krystallisirt wasserfrei in flachen Säulen oder Tafeln, ist luftbeständig, nicht hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Die Lösung reagirt sauer. Zur Chlorbestimmung wurde es bei 100° getrocknet.

0,2795 Substanz gaben 0,2297 AgCl.

Gefunden:		Berechnet für $C^7H^7NO^2$, HCl:
Cl	20,32	20,43 Proc.

Das Nitrat und Sulfat ist ebenfalls gut krystallisirbar, ersteres bildet Blättchen, letzteres Nadeln. Beide Salze sind leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Ihre Lösungen reagiren ebenfalls sauer.

Das Trigonellinplatinchlorid wurde ebenso dargestellt, wie die Cholinverbindung. Es ist unlöslich in absol. Alkohol und krystallisirt aus Wasser in derben, wasserfreien Prismen.

0,5108 bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,4623 CO^2 und 0,1155 H^2O.

0,512 Substanz gaben 19,4 ccm Stickstoff bei 13° und 755 mm Barometerstand.

0,3163 Substanz gaben 0,0903 Pt.

0,3515 Substanz gaben 0,1 Pt.

	Gefunden:		Berechnet für $(C^7H^8NO^2Cl)^2$, $PtCl^4$:
C	24,68	—	24,57 Proc.
H	2,5	—	2,34 -
N	4,43	—	4,11 -
Pt	28,55	28,45	28,49 -

Mit Goldchlorid bildet das Trigonellin in mehreren Verhältnissen Doppelsalze, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind.

a) $C^7H^7NO^2 \cdot HCl + AuCl^3$. Wird eine conc. Lösung von salzsaurem Trigonellin mit überschüssigem Goldchlorid gefällt, und der abgepresste Niederschlag aus heisser Salzsäure umkrystallisirt, so erhält man die der angegebenen Formel entsprechende Verbindung in Blättchen oder flachen Prismen. Das Salz enthält kein Krystallwasser, es schmilzt unzersetst bei 198°.

0,4135 Salz gab 0,1705 Gold,

0,3738 - - 0,1538 -

	Gefunden:		Berechnet für $C^7H^7NO^2$, $HCl + AuCl^3$:
Au	41,23	41,14	41,27 Proc.

b) $(C^7H^7NO^2)^4 \cdot 3HCl + 3AuCl^3$. Aus dieser Verbindung besteht der Niederschlag, den überschüssiges Goldchlorid in einer Lösung von salzsaurem Trigonellin erzeugt. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, das mit Salzsäure schwach angesäuert ist, wird das Salz rein erhalten. Es krystallisirt in feinen Nadeln, ist etwas schwerer löslich als das vorige, ebenfalls wasserfrei, und schmilzt unzersetzt bei 186⁰.

0,382 Salz gaben 0,1435 Gold,
0,3511 - - 0,1323 -
0,401 - - 0,4155 AgCl.

	Gefunden:		Berechnet für $(C^7H^7NO^2)^4, 3HCl + 3AuCl^3$:
Au	37,56	37,68	37,65 Proc.
Cl	26,78	—	27,15 -

Bei der Krystallisation aus Salzsäure (unter Zufügung von etwas Goldchlorid) geht dieses Salz in das Salz a über, das andererseits wieder durch Krystallisation aus Wasser leicht in das Salz b überzuführen ist. Noch andere Doppelverbindungen scheinen zu entstehen, wenn das salzsaure Trigonellin mit einer unzureichenden Menge Goldchlorid gefällt wird, da die gewonnenen Krystalle ein anderes Ansehen und einen höheren Schmelzpunkt besassen, als die der beiden genannten Salze. Der Schmelzpunkt wurde indessen nicht constant gefunden und deshalb das Salz nicht näher untersucht. Werden aber die oben angegebenen Bedingungen innegehalten, so erhält man stets die beschriebenen Verbindungen, wie mehrfach wiederholte Versuche lehrten.

Diese Verhältnisse, die übrigens auch bei andern Körpern das Entstehen verschiedener Golddoppelsalze zu veranlassen scheinen (vergl. unten Nicotinsäure), machen es erklärlich, dass anfangs aus demselben Präparate ein constant zusammengesetztes Goldsalz nicht erhalten werden konnte. Es war mir zuerst der Umstand entgangen, dass es von der Menge vorhandener freier Salzsäure in der Flüssigkeit abhängt, ob die eine oder andere, oder beide Verbindungen gemengt krystallisiren.

Constitution des Trigonellins.

Wie schon bemerkt, ist das Trigonellin ziemlich empfindlich gegen die Einwirkung von Alkalien und wird von diesen schon bei Wasserbadwärme dunkel gefärbt. Beim Kochen mit conc. Kalilauge erleidet es vollständige Zersetzung, und liefert unter Braunwerden

der Flüssigkeit ein alkalisch reagirendes Destillat. Ebenso wirkt Barytwasser. Am besten wird das Trigonellin mit überschüssigem, heissgesättigten Barytwasser einige Zeit bei 120° im geschlossenen Rohr digerirt (wobei reichlich Baryumcarbonat abgeschieden wird), und die Flüssigkeit dann der Destillation unterworfen. Der sämmtliche Stickstoff des Trigonellins wird hierbei in Form von Methylamin abgespalten. Nach dem Auffangen des Productes in Salzsäure und Ueberführung in das Platinsalz ergab sich dies aus dem Aussehen und dem Platingehalte des Salzes.

0,6395 Salz gaben 0,2655 Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(NH^3CH^3Cl)^2, PtCl^4$:
Pt 41,51	41,3 Proc.

In der Flüssigkeit findet sich das Baryumsalz einer organischen Säure, die jedoch nicht weiter untersucht wurde. Diese so leicht vor sich gehende Zersetzung macht es wahrscheinlich, dass im Trigonellin eine Methylgruppe an den Stickstoff gebunden ist.

Eine glatte Zersetzung, welche die Constitution des Trigonellins klarlegt, erleidet dasselbe bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure. Beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure von 1,2 spec. Gew. im zugeschmolzenen Rohr war bei 200° noch keine Einwirkung bemerkbar, bei 240° begann die Reaction und war nach eintägigem Erhitzen auf 260—270° vollständig bewirkt. Mehrmalige Explosionen führten dazu, schliesslich jedes Rohr mit nur 0,5 g Substanz und 10 g Salzsäure zu beschicken. Beim Aufschmelzen der Rohre war starker Druck bemerkbar und das entweichende Gas brannte mit grüngesäumter Flamme (Methylchlorid). Der farblose Röhreninhalt wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat genau neutralisirt und mit Kupferacetat im Ueberschuss gefällt. Der entstandene, hellblaue Niederschlag wurde ausgewaschen, nach der Vertheilung in heissem Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Filtrat vom Schwefelkupfer zur Krystallisation verdampft.

Die so erhaltene Säure, durch mehrmaliges Umkrystallisiren bis zum Constantbleiben des Schmelzpunkts gereinigt, bildete farblose, feine Nadeln von stark saurer Reaction, war schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heissem Wasser und Alkohol, schmolz bei 228—229° und war unzersetzt sublimirbar. Ihre wässerige Lösung wurde durch Kupferacetat hellblau, durch Silbernitrat weiss gefällt,

nicht durch Bleiacetat. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ergab folgende Zahlen:

0,2997 Substanz gaben 0,642 CO^2 und 0,121 H^2O.

0,269 Substanz gaben 0,5805 CO^2 und 0,1055 H^2O.

0,236 Substanz gaben 25,2 ccm Stickstoff bei 13° und 738 mm Barometerdruck.

	Gefunden:			Berechnet für $C^6H^5NO^2$:
C	58,72	58,84	—	58,5 Proc.
H	4,47	4,34	—	4,07 -
N	—	—	11,69	11,41 -

Es konnte hiernach keinem Zweifel unterliegen, dass die erhaltene Säure Nicotinsäure war. Ihre Vergleichung mit Nicotinsäure, die nach den Angaben von Laiblin[1] aus Nicotin (durch Oxydation mit $KMnO^4$) dargestellt war, ergab in allen Eigenschaften und Reactionen völlige Uebereinstimmung. Da messbare Krystalle von Salzen bei der zur Verfügung stehenden kleinen Menge nicht zu erzielen waren, wurden noch die Golddoppelsalze verglichen, da der meist constante Schmelzpunkt dieser Verbindungen ein gutes Identitätsmerkmal abzugeben pflegt.

Die Säure aus Trigonellin wurde in heisser Salzsäure gelöst und mit überschüssigem Goldchlorid versetzt. Bei genügender Concentration krystallisirte die Verbindung in Blättchen oder Prismen aus und wurde durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure gereinigt. Es schmolz bei 207°.

0,54 Substanz gaben 0,2295 Gold.

	Gefunden:	Berechnel für $C^6H^5NO^2, HCl + AuCl^3$:
Au	42,42	42,54 Proc.

Genau denselben Schmelzpunkt von 207° besass das Nicotinsäure-Goldchlorid aus Nicotin, das in derselben Weise, wie oben mitgetheilt, dargestellt war. Seine Reinheit ergab sich aus dem gefundenen Goldgehalte von 42,53 Proc. Laiblin (l. c.) beschreibt ein anderes Goldsalz von der Zusammensetzung $(C^6H^5NO^2, HCl)^2, AuCl^3$, giebt aber keinen Schmelzpunkt an. Es scheinen demnach hier bezüglich der Goldsalze ähnliche Verhältnisse obzuwalten, wie beim Trigonellin.

1) Ann. Chem. (1879) 196, 134. Die Säure wurde erst in das Kupfersalz übergeführt und aus diesem rein gewonnen.

Da Nebenproducte nicht aufgefunden wurden, muss die Spaltung des Trigonellins durch Salzsäure ganz glatt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Trigonellin}}{C^7H^7NO^2} + HCl = \underset{\text{Nicotinsäure}}{C^6H^5NO^2} + \underset{\text{Methylchlorid}}{CH^3Cl}$$

erfolgt sein. Hiermit steht die erhaltene Ausbeute an Nicotinsäure in Uebereinstimmung.

Bei ungenügender Einwirkung der Salzsäure entsteht ein Zwischenproduct, das in geringer Menge in den Kupferniederschlag eingehen kann, sich aber durch leichtere Löslichkeit von der Nicotinsäure unterscheidet und bei der Krystallisation derselben in der Mutterlauge bleibt. Eine Verunreinigung mit diesem Körper kann den Schmelzpunkt der Nicotinsäure sehr erheblich herabdrücken. Nach einer Analyse scheint hier nichts anderes, als nicotinsaures Trigonellin vorzuliegen, das der Rechnung nach 60 Proc. C und 4,6 Proc. H fordert, während 60,5 Proc. C und 4,6 Proc. H gefunden wurden.

Da im Trigonellin der Methyläther der Nicotinsäure nicht vorliegen kann, die Methylgruppe vielmehr als an den Stickstoff gebunden anzunehmen ist, das Trigonellin ausserdem einen ausgesprochen betaïnartigen Charakter besitzt, ist seine Constitution durch die Formel

```
      CH
      /\
    CH  C—CO
    |   |   |
    CH CH   |
      \/    |
      N—–—O
      |
      CH³
```

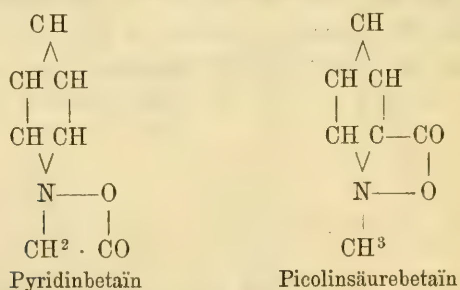
auszudrücken, d. h. es ist das Methylbetaïn der Nicotinsäure.

Dieser Körper ist aber bereits bekannt. Hantzsch[1] hat denselben, bald nachdem meine erste Mittheilung über Trigonellin erschienen war, synthetisch erhalten, indem er nicotinsaures Kalium mit Methyljodid bei 150° digerirte, das Product mit Chlorsilber behandelte, und nach Beseitigung des Kaliumsalzes mit Silberoxyd verseifte. Ich habe die Verbindung nach diesen Angaben dargestellt

1) Berichte chem. Ges. (1886) 19, 31.

und mit dem Trigonellin verglichen, und kann constatiren, dass beide Körper in allen Eigenschaften und Reactionen vollkommen mit einander übereinstimmen, so dass an der Identität nicht zu zweifeln ist. Die oben beschriebenen, bei 198° und 186° schmelzenden, für das Trigonellin charakteristischen Golddoppelsalze konnten in gleicher Weise aus der synthetisch gewonnenen Base dargestellt und in einander übergeführt werden. Die Schmelzpunkte wurden hier bei 197—198° und bei 185—186° liegend gefunden, der Goldgehalt entsprach der Rechnung. Uebrigens lauten auch die von Hantzsch und mir unabhängig von einander in den „Berichten" gegebenen Beschreibungen der beiden Basen ganz übereinstimmend. Ebenso wie H. bin ich der Ansicht, dass der Wassergehalt der krystallisirten Base als Krystallwasser aufzufassen und nicht in die Constitutionsformel hineinzubeziehen ist.

Isomer mit dem Trigonellin sind das Pyridinbetaïn[1] und Picolinsäurebetaïn,[2] deren Constitution durch die Formeln:



Pyridinbetaïn Picolinsäurebetaïn

ausgedrückt wird. Beide Körper haben in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Trigonellin. Doch unterscheidet sich das Picolinsäurebetaïn schon durch seine Zerfliesslichkeit, das Pyridinbetaïn durch den bei 165° liegenden Schmelzpunkt des Goldsalzes. Ausserdem färbt sich letzteres bei der Einwirkung von Natriumamalgam blau, während das Trigonellin hierbei ungefärbt bleibt.

Von den beiden, im Bockshornsamen aufgefundenen Basen ist bekanntlich das Cholin neuerdings als ein häufig vorkommender Pflanzenbestandtheil erkannt worden. Gelegentlich seines Nach-

1) Gerichten, Berichte d. chem. Ges. (1882) 15, 1251.
2) Hantzsch, Berichte d. chem. Ges. (1886) 19, 37.

weises im indischen Hanf habe ich kürzlich[1] eine Zusammenstellung des bis jetzt beobachteten Vorkommens mitgetheilt, gleichzeitig wurde es von Kunz[2] auch in der Ipecacuanha aufgefunden. Doch scheint es keineswegs allgemein verbreitet, denn während ich z. B. in den Linsen und Erdnusssamen, sowie im Hanfsamen etwa 0,05 bis 0,08 Proc. Cholin fand, war in den Erbsen, wenigstens in reifem Zustande, auch nicht eine Spur nachzuweisen, ebensowenig in Ricinussamen. Ohne Zweifel ist die Menge Cholin, welche ein Pflanzentheil enthält, abhängig von der vorhandenen Menge der Muttersubstanz, des Lecithins. Es ist in dieser Beziehung erwähnenswerth, dass Heckel und Schlagdenhauffen im Bockshornsamen eine verhältnissmässig reichliche Menge Lecithin fanden.

Das Trigonellin dagegen ist bis jetzt nur im Bockshornsamen aufgefunden. Ich habe einige andere, cholinhaltige Papilionaceensamen auf einen etwaigen Trigonellingehalt untersucht, jedoch mit negativem Erfolg.

Während das Cholin, in grossen Dosen wenigstens, giftig (muscarinartig) wirkt, scheint das Trigonellin eine bemerkenswerthe physiologische Wirkung nicht zu besitzen. Auf Frösche äusserte es, bis zu 0,12 g in wässriger Lösung subcutan injicirt, keine Wirkung, und ebensowenig wurden Kaninchen durch eine subcutane Dosis von 0,5 g alterirt, so dass ihm in physiologischer Beziehung kein besonderes Interesse abzugewinnen ist. Desto mehr Interesse verdient aber der Umstand, dass es hier gelungen ist, die Constitution einer natürlich vorkommenden Pflanzenbase aufzuklären und ihre Einreihung in das chemische System zu ermöglichen.

Berichtigung.

Von E. Jahns in Göttingen.

In meiner Arbeit über die Agaricinsäure[3] wurde deren Schmelzpunkt zu 138—139° angegeben. Schmieder,[4] der die Säure später gleichfalls darstellte, bestätigt zwar durchweg, zum Theil mit denselben Worten, meine bezüglichen Angaben, giebt aber

---

1) Diese Zeitschr., S. 479 des lauf. Jahrganges.
2) Ebendas. S. 465.
3) Ebendas. (1883) 221, 260.
4) Ebendas. (1886) 224, 661.

als Schmelzpunkt 128—129° an. Vermuthlich lag hier nur ein Druckfehler vor, da indessen eine Berichtigung nicht erfolgte, vielmehr Poleck[1] in einem Vortrage auf der vorjährigen Naturforscher-Versammlung dieselbe Angabe machte, sie auch von anderen Seiten[2] als vermeintlich richtig acceptirt wird, habe ich den Gegenstand einer erneuten Prüfung unterzogen. Wie vorauszusehen war, hat sich meine frühere Angabe als vollständig richtig erwiesen und die Schmieder'sche ist dementsprechend zu corrigiren.

Zur Chloroformprüfung.

Von G. Vulpius.

Wenige Arzneimittel mag es geben, deren durch und durch tadellose Beschaffenheit von so ausserordentlich ernster Bedeutung ist, wie diejenige des Chloroforms. Die Statistik lehrt leider, dass ein allerdings sehr kleiner, aber doch eben immer ein Theil der Narkosen schlimm endet und da erscheint es denn doch von äusserster Wichtigkeit, mit Bestimmtheit behaupten zu können, dass nicht die ungenügende Qualität des benutzten Anästheticums irgend ein Verschulden treffe. Unter solchen Umständen musste es wirklich schon längst befremdlich erscheinen, dass seit etwa einem Jahrzehnt die chemischen Fabriken neben einem Chloroform, welches als den Anforderungen der deutschen Pharmakopöe entsprechend bezeichnet wird, noch andere Sorten Chloroform herstellen, die sie als reinstes oder besonders gereinigtes Chloroform in ihren Preislisten aufführen. Während also bei verhältnissmässig recht unwichtigen Dingen die Fabrikation sich theilweise ausser Stand erklärt, den strengen Anforderungen der Pharmakopöe an Reinheit zu genügen, oder doch das jenen entsprechende Präparat nur für den Bedarf der deutschen Apotheken zu einem oft sehr erheblich höheren Preise darstellt, sehen wir umgekehrt bei einem der allerwichtigsten Mittel die Fabrikanten aus freiem Antriebe Besseres leisten, als von ihnen durch die Pharmakopöe verlangt wird. Neben einem Chloroformium Ph. G. II ein anderes als Chloroformium purissimum, somit als bessere Sorte, in den Preislisten figuriren zu sehen, ist etwas Unge-

---

1) Pharm. Centralh. (1886) 27, 507.

2) Z. B. Fischer, Neuere Arzneimittel, Berlin 1887, S. 152.

höriges, denn das allerbeste Chloroform, welches man fabriciren kann, ist für die deutsche Apotheke gerade gut genug, aber kein anderes.

Dabei ist natürlich abzusehen von dem sogenannten Chloralchloroform, sowie von dem englischen Chloroform. Die Vorliebe für diese Präparate rührt aus einer Zeit her, wo man anderes Chloroform bei uns noch nicht in der heutigen vollendeten Reinheit herzustellen verstand. Diese letztere allerdings soll und darf man von jedem zur Verwendung als Anästheticum bestimmten Chloroform unbedingt verlangen.

Aus diesem Grunde war es gewiss auch vollauf berechtigt, dass die Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins bei Durcharbeitung des Artikels Chloroform hierfür eine Fassung annahm, welche eine bedeutende Erhöhung der seitherigen Ansprüche in sich schliesst und höchst wahrscheinlich, falls sie Gesetzeskraft erhielte, der Fabrikation die Lieferung und Notirung eines noch besseren Präparates gründlich zu entleiden geeignet wäre. Die hier verlangte Indifferenz gegen Jodzinkstärkelösung einerseits, die vorgeschriebene Indifferenz des mit seinem doppelten Volumen Chloroform geschüttelten Wassers gegen damit überschichtete Silberlösung, sowie gegen blaues Lackmuspapier lassen nur noch vorzügliche Präparate zu.

Und doch scheint es auch unter vorzüglichem Chloroform bezüglich des Freiseins von jeder Säurespur noch Unterschiede zu geben, wenigstens spricht dafür das Ergebniss einer Reihe von Versuchen, welche mit vier verschiedenen, aber durchweg als probehaltig bekannten Chloroformsorten jüngst vorgenommen wurden. Es zeigte sich denn auch, dass sämmtliche Sorten nicht nur den Anforderungen der Pharmakopöe, sondern auch den von der Vereinscommission vorgeschlagenen Verschärfungen jener vollkommen entsprachen. Dagegen war ein recht nennenswerther Unterschied festzustellen, sobald versucht wurde, die etwaige Anwesenheit eines sauren Körpers nicht durch Lackmuspapier, sondern mit Phenolphtaleïn nachzuweisen. Wenn man je 1 ccm Wasser mit 1 Tropfen Phenolphtaleïnlösung versetzte und 1 Tropfen einer Hunderstelnormalkalilauge zugab, so trat beim Schütteln mit 5 ccm der zu untersuchenden Chloroformsorten in einem nahezu gefüllten Glasstöpselglase bei allen Proben innerhalb 2 Minuten Entfärbung ein. Wurde nun wieder ein Tropfen jener verdünnten Kalilösung zuge-

geben, so bedurften bis zur erneuten Entfärbung die einzelnen Proben ungleiche Zeiten, nämlich 2, 5, 6 und 8 Minuten, während nach Zusatz eines dritten Tropfens der Kalilösung die bis zur Entfärbung verrinnenden Zeiten 2, 4, 8 und 10 Minuten betrugen. Als jetzt jeder Probe noch 2 Tropfen der Hunderstelnormallauge hinzugefügt wurden, so entfärbte sich erst nach 6 Stunden eine derselben auf's Neue, während die drei anderen noch nach 24 Stunden sich roth gefärbt zeigten und zwar zwei sehr ausgesprochen, die dritte noch genügend deutlich. Wenngleich somit erwiesen ist, dass ein in dem Chloroform vorhandener saurer Körper nur in äusserst geringen Spuren zugegen ist, so sind eben die Unterschiede in seiner Menge doch bestimmbar und es scheint gerechtfertigt, unter sonst gleichen Umständen, d. h. bei vorschriftsmässigem Verhalten gegenüber allen anderen Prüfungsmethoden eben doch einem Chloroform den Vorzug zu geben, welches auch der alkalischen Phenolphtaleïnlösung gegenüber sich am indifferentesten zeigt.

Es spricht für die Bevorzugung eines solchen Chloroforms auch noch ein anderer Umstand. Es zeigte sich nämlich bei der nach Angabe der Pharmakopöe ausgeführten Schwefelsäureprobe, dass zwar alle geprüften vier Chloroformsorten nach Ablauf einer Stunde noch vollkommen farblos waren, allein nach 24 Stunden besass diejenige Mischung, welche das am stärksten auf die geröthete Phenolphtaleïnlösung wirkende Chloroform enthielt, einen deutlichen gelben Schimmer, während ein solcher bei der bezüglich des Verhaltens gegen Phenolphtaleïn nächstfolgenden Chloroformsorte gerade noch wahrnehmbar war und bei einer dritten nach 36 Stunden sich einzustellen schien. Die Probehaltigkeit der vier Sorten gegen die eine wie gegen die andere Probe stand also in einem ausgesprochenen Zusammenhange, welcher die Vermuthung, dass man es mit Zufälligkeiten zu thun haben könne, ausschloss.

Es muss auf den ersten Blick auffallen, dass ein Chloroform, welches seinem damit geschüttelten halben Volumen Wasser keine saure Reaction gegen Lackmuspapier zu ertheilen vermag — und keine der vier untersuchten Sorten that dieses —, doch im Stande sein soll, sich gegen alkalische Phenolphtaleïnlösung sauer zu verhalten. Allein eine kurze Ueberlegung lehrt, dass dieser scheinbare Widerspruch, welcher im Lichte der verdienstvollen Untersuchungen Dieterichs über die Empfindlichkeit der verschiedenen Indicatoren, wonach Lackmus empfindlicher ist, als Phenolphtaleïn, noch greller

erscheinen könnte, kein solcher ist. Es ergiebt sich aus diesem scheinbar widersprechenden Verhalten einerseits gegen das Lackmuspapier, andererseits gegen Phenolphtaleïn vielmehr nur die Wahrscheinlichkeit, dass die Verbindung oder Verunreinigung, welche eine Entfärbung durch Alkali gerötheter Phenolphtaleïnlösung herbeiführt, eine solche ist, welche sich viel leichter in Chloroform als in Wasser löst, also dem ersteren beim Schütteln durch letzteres nicht entzogen werden kann. Trifft dieses zu, so ist es klar, dass das mit so verunreinigtem Chloroform geschüttelte Wasser gleichwohl gegen blaues Lackmuspapier indifferent sein wird. Ist damit über die Natur des verunreinigenden Körpers auch noch nichts Positives gesagt, so steht doch fest, dass derselbe nicht Chlorwasserstoffsäure sein kann. Berufeneren mag es überlassen bleiben, die Verbindung, um welche es sich hier handelt, ihrem chemischen Charakter und ihrer Zusammensetzung nach zu ergründen, besonders auch die Frage nach der Seite hin aufzuhellen, ob es sich um ein bei der Fabrikation des Chloroforms entstehendes Product oder vielleicht nur um eine Verunreinigung des Weingeists handelt, welchen das officinelle Chloroform von dem vorgeschriebenen specifischen Gewichte ja stets enthalten muss.

Für den Apotheker aber würde es sich empfehlen, falls irgend welche Gründe für eine noch weitere Erhöhung der Reinheitsanforderungen an Chloroform sprechen sollten, dieselbe nach der hier angedeuteten Seite hin eintreten zu lassen. Man könnte dann verlangen, dass 10 ccm Chloroform 2 ccm Wasser, welche durch Zusatz von 2 Tropfen Phenolphtaleïnlösung und 1 Tropfen Zehntelnormalkalilauge roth gefärbt sind, auch beim öfteren Schütteln in einem nahezu von der Mischung gefüllten Glasstöpselglase innerhalb 24 Stunden nicht entfärben, und dass die seitherige Prüfung mit Schwefelsäure, wie sie von der Pharmakopöe vorgeschrieben wird, auch innerhalb eines Tages keine merkliche Gelbfärbung der Säure ergebe.

Pharmacie bei den alten Culturvölkern.

2) Bei den Aegyptern.

(Schluss.)

Die Alchemie ist weder dem Namen, noch der Sache nach arabischen Ursprungs, sondern ägyptisch-griechischer Herkunft; ihre Wiege stand im Lande der Pyramiden, ihr Vater ist ein griechi-

scher Philosoph. Von Chama, der Bezeichnung für Aegypten wurde die bei den Bewohnern des Nillandes schon seit Alters gepflegte geheimnissvolle, hermetische Kunst Chema (im Griechischen *χήμα* oder *χημεία*) genannt; dieses Wort haben die Söhne des Propheten durch Vorsetzen ihres Artikels al arabisirt, wie sie es bei vielen aus dem Griechischen stammenden Wörtern, für die sie keinen eigentlichen Ausdruck hatten, gethan haben. So entstand aus *ἄμβιξ* (ambix, ein spitzer Becher, Destillirhelm) das arabische Alembik, aus *καύστης* (caustes, der Verbrenner) Alkahest, aus *μίσηθρον* (misethron, hasserweckendes Mittel) Almisadir, aus *ἄμβροτος* (ambrotos, göttlich) Alembroth,[1] aus *χημεία* (von *χέω* ich giesse, mache flüssig) oder *χυμεία* (von *χυμός* der Saft) Alchemie oder Alchymie.

Die Alchemie der Alten erstreckt sich in ihrer Thätigkeit auf folgende zwei Hauptpunkte:

1) Es ist möglich, aus Körpern, die kein Gold und Silber enthalten, auf künstliche Weise diese Edelmetalle vollkommen und beständig darzustellen. Das Mittel dazu ist ein Präparat, der Stein der Weisen: beim Golde das grosse Elixir, das grosse magisterium, die rothe Tinctur, der Stein erster Ordnung, beim Silber das kleine Elixir, das kleine magisterium, die weisse Tinctur, der Stein zweiter Ordnung.

Die weisse Tinctur entsteht aus denselben Anfängen, wie die rothe, sie ist das Product der halben Arbeit; deshalb kann sie die Metalle nur bis zum Silber veredeln, bei fortschreitender Behandlung aber geht die weisse in die rothe Tinctur über und hat wie diese dieselbe Kraft.

Sowohl Silber und Quecksilber, als auch die unedlen Metalle: Blei, Zinn, Kupfer, Eisen, Antimon, Zink lassen sich von der Tinctur durchdrungen zu Gold machen, die flüchtigen werden zugleich feuerbeständig. Quecksilber, Kupfer, Zinn, Blei und Eisen werden von der weissen Tinctur durchdrungen in Silber von hoher Schönheit und blendendem Glanze verwandelt. Die Veredlung geschieht nach gewissen Verhältnissen zwischen Tinctur und Metall, die von dem Gehalte und der Vollkommenheit der Tinktur abhängig sind. Je nach ihrer Wirksamkeit und Augmentation ihrer Kraft tingirt sie fünf, zehn, hundert bis dreissigtausend Theile des Metalls. Wird die Tinctur im richtigen Verhältniss zugemischt, so

1) Chlorquecksilber — Chlorammonium, sal Alembroth, sal sapientiae.

veredelt sie jedes Metall, sie heisst dann Universal; beschränkt sich die Wirkung nur auf das eine oder andere Metall, oder auf gewisse Theile desselben, indem der Rest verflüchtigt oder verschlackt oder unverändert gelassen wird, so heisst sie Particular.

2) Dieselbe Tinctur, welche in Gold tingirt, ist vor ihrer vollständigen Ausfertigung eine der wohlthätigsten Arzeneien, eine Panacee des Lebens, Lebenselixir.

Bei ihrem Gebrauche ist grosse Vorsicht geboten, in Menge genommen wirkt sie zerstörend; nur aufgelöst (aurum potabile) und in grosser Verdünnung darf sie zuweilen angewandt werden. Dann verjüngt sie, stärkt den Körper und Geist, giebt die erstorbene Zeugungskraft wieder und verlängert das Leben über das gewöhnliche Ziel weit hinaus. Sie heilt mancherlei Krankheiten, indem sie den Krankheitsstoff durch Schweiss aus dem Körper austreibt ohne dabei den Körper zu schwächen, weil ihre Wirkung innerhalb kurzer Zeit sich äussert. Sind die hermetischen Aerzte über die Tragweite ihrer Heilkraft unter sich nicht einig, darin stimmen sie überein, dass diese Tinctur die Gicht, die Flechten und den Aussatz unfehlbar heile.

Derselbe Stoff also, dem man die Kraft zuschrieb, unedle Metalle in Silber und Gold zu verwandeln, soll zugleich ein unfehlbares Universalheilmittel sein; dem Einen soll er Reichthum und blendende Schätze, dem Andern Gesundheit und langes Leben verschaffen. Wenn wir uns in jene Zeit des Strebens, der Bearbeitung der griechischen Naturphilosophie unter dem Einflusse der Magie und des Aberglaubens versetzen, so dürfen wir uns nicht wundern, unter denen, welche diese Tinctur, den Stein der Weisen zu erfinden trachteten, eine grosse Zahl achtbarer Männer zu finden, welche eine solche Entdeckung als die grossartigste und merkwürdigste Erscheinung in der Natur begrüsst haben würden, während andere um des blossen Gewinns halber diesem Phantom nachjagten und oft in bitterer Täuschung ihr Lebensglück verscherzten.[1] Jene nehmen darum in der Geschichte der Chemie wegen der gelegentlichen Entdeckungen eine hervorragende Stelle ein.

Diejenigen, welche sich mit dieser Kunst befassten, nannte man Weise, Sophi (*σοφοί*). Sie unterschieden sich in vollkommene

---

1) Treffend sagt Keyssler, ein erklärter Feind der Alchemie: Alchemia est casta meretrix, quae omnes invitat, neminem admittit; ars sine arte,

Meister der Kunst, Adepten, und solche, die es werden wollten, Alchemisten.

Was nun den Ursprung der Alchemie betrifft, so will man den Hermes Trismegistos als Erfinder der ägyptischen Metallveredlung betrachten und schreibt ihm mehrere Werke zu, in denen er diese Kunst abgehandelt habe:

1) Hermetis Aenigma de lapide philosophico, Handschrift der Pariser Bibliothek, geschrieben 1486.

2) Hermetis Trismegisti Tractatus aureus de lapide philosophico secreto, in septem cap. divisus, opera Gnosi Belgae. Lips. 1600.

3) Hermetis Trismegisti Liber de compositione. Francofurti 1605.

4) Hermetis Trismegisti Erkenntniss der Natur. Hamburg 1706. (Elias von Assisi soll der richtige Verfasser sein).

5) Des Hermes Trismegistos wahrer alter Naturweg, oder das Geheimniss, wie die Universaltinctur ohne Gläser zu bereiten, herausgegeben von einem Freimaurer. Leipzig 1782.

Lassen wir die Frage, wer dieser Hermes Trismegistos sei, hier unerörtert; einige halten ihn für einen Gott, andere für Adam, noch andere für Moses oder den König Thot; nach Galens Aeusserung würde es ein Priester sein, dem er eine Arzeneicomposition zuschreibt: „Diese Zubereitung hat ihren Namen von Hermon, einem Priester in Aegypten. Sie ist aus dem innersten Tempel des Vulkan hergenommen, wo noch viele andere Bereitungen gefunden werden.“[1] Wollen wir aber die genannten Schriften auf ihr Alter und ihre Aechtheit prüfen, so müssen wir uns wohl zunächst an denjenigen wenden, der die beste Auskunft zu geben vermag, an den zu Alexandrien lebenden grossen Kirchenlehrer Clemens Alexandrinus, der als heidnischer Philosoph im Jahre 190 zum Christenthum übertrat. Im sechsten Buche seiner *στρώματα* (stromata, Teppiche, Bücher vermischten Inhalts) zählt er 42 hermetische Schriften auf mit Angabe des Inhaltes. Sechs davon handeln von der Arzeneikunst, nämlich von der Physiologie, Pathologie, Chirurgie, Therapie, Augenheilkunde und von den Frauenkrankheiten; zehn andere von Gesetzen und richterlichen Functionen, zwölf von der Götterlehre und von

cujus principium est cupere, medium mentiri et finis mendicari vel patibulari. (Die Alchemie ist eine keusche Buhle, welche alle anlockt, Niemanden begünstigt: eine bodenlose Kunst, deren Anfang Begehren, deren Fortsetzung Lug und Trug, deren Ende der Bettelstab und Galgen ist.)

1) Galen tom. XIII, pag. 715 (de comp. medic. VI, c. 1.)

religiösen Dingen, die vierzehn übrigen von der Philosophie. Sie enthalten: Kosmologie, allgemeine Sternkunde, Planetenlehre, Planetenlauf, Sonnenlauf, Sonnenaufgang, Sonnenuntergang, Mondlauf, Konstellationen, allgemeine Geographie, Beschreibung von Aegypten, Beschreibung des Nils, Messungen und Hieroglyphen. Mit keinem Worte wird hier die Alchemie berührt, weder in den philosophischen Schriften, wohin sie eigentlich gehört, noch in den medizinischen, wo sie vielleicht bei den Arzeneibereitungen einen Platz finden könnte. Wäre sie also wirklich in dieser Weise bei den Aegyptern in so früher Zeit bearbeitet worden, so war der Gegenstand wichtig genug, um nicht mit Stillschweigen übergangen zu werden. Ohne Zweifel haben wir es mit untergeschobenen Arbeiten eines späteren Jahrhunderts zu thun.

Mehr Beachtung verdient ein anderes Werk der hermetischen Literatur, die Tabula smaragdina Hermetis, von der die Alchemisten behaupten, dass sie von einem ägyptischen Priester herstamme, in dessen Grabe sie gefunden sei; auf einer Tafel von Smaragd [1] habe er die Geheimnisse seiner Kunst niedergelegt. Die Inschrift vom Philosophen Hortalonus mit einem Commentar versehen, [2] lautet:

Verum, sine mendacio, certum et verissimum: Quod est inferius est sicut quod est superius, et quod est superius est sicut quod est inferius, ad penetranda miracula rei unius. Et sicut omnes res fuerunt ab Uno, meditatione Unius, sic omnes res natae fuerunt ab hac una re, adaptatione. Pater ejus est sol et mater ejus est luna. Portavit illud ventus in ventre suo. Nutrix ejus terra est. Pater omnis telesmi totius mundi est hic. Vis ejus integra est, si versa fuerit in terram. Separabis terram ab igne, subtile a spisso, suaviter, cum magno ingenio. Ascendit a terra in coelum, iterumque descendit in terram et recipit vim superiorum et inferiorum. Sic habes gloriam totius mundi. Ideo fugiat a te omnis obscuritas. Haec est totius fortitudinis fortitudo fortis, quia vincet omnem rem subtilem omnemque solidam penetrabit. Sic mundus creatus est. Hinc erunt adaptationes mirabiles, quarum modus hic est. Itaque

---

1) smaragdinum wird hier wohl nichts anderes heissen, als smaragdfarben, grün, vielleicht eine Tafel mit grünem Wachsüberzug, wie ja bei Celsus das empl. smaragdin. ein grünes Pflaster bedeutet.

2) Alchemiae Geberi Arabis, philosophi selectissimi libri. Bernae 1545. Anhang.

vocatus sum Trismegistos, habens tres partes philosophiae totius mundi. Completum est, qod dixi, de operatione solis.

Wahr ist es, ohne Trug, sicher und ganz gewiss: Das Untere ist wie das Obere, und das Obere wie das Untere, um die Wunder eines einzigen Dinges zu durchdringen. Und wie alle Dinge von Einem und den Gedanken Eines herstammen, so rühren alle Dinge von diesem einen Dinge her durch Anpassung. Der Vater desselben ist die Sonne, die Mutter der Mond. Der Wind hat es in seinem Bauche getragen, seine Ernährerin ist die Erde. Der Vater der Vollendung des ganzen Weltalls ist dieser. Seine Kraft ist unversehrt, wenn es sich in Erde verwandelt hat. Trenne die Erde vom Feuer, das Feine vom Dichten, vorsichtig, mit vielem Verständniss. Es steigt von der Erde zum Himmel und wiederum steigt es zur Erde hinab und erhält die Kraft des Oberen, wie des Unteren. So hast du die Herrlichkeit der ganzen Welt, und es wird weichen von dir alle Dunkelheit. Dieses ist die mächtige Kraft jeglicher Kraft, weil sie alles Feine besiegt und alles Dichte durchdringt. So ist die Welt erschaffen. Daher kommen die wunderbaren Anpassungen, deren Art dieses ist. Deswegen bin ich Hermes, der Dreimalgrösste genannt, der die drei Theile der Weisheit der ganzen Welt hat. Vollendet ist, was ich gesagt habe, das Werk der Sonne.

Nicht ohne Glück hat Schmieder [1] den Inhalt dieser dunkeln, mehr als zweideutigen Worte auf die Destillation bezogen; denn es ist die Rede von einer Scheidung des Feinen (Subtilen) vom Festen, von einer Behandlung der Körper durch Feuer, vom Auf- und Wiederabsteigen, und da die Destillation den Alexandrinern schon bekannt war, so mögen sie dieselbe leicht von den ägyptischen Priestern gelernt haben.

Was nun den Text selbst angeht, so weiss man nicht einmal, in welcher Sprache derselbe ursprünglich abgefasst ist. Verdächtig sind die Gräcismen, wie Hermes, Trismegistos, telesmus (*τέλεσμος*). Wäre die Originalsprache die ägyptische, so stände sicher statt Hermes Thot, auch würde statt des Ausdruckes „telesmus" ein rein lateinisches Wort gewählt sein.

Wollten wir aber die hermetische Tafel als ächtes Dokument anerkennen, so würden eher für die Chemie, als für die Alchemie deutliche Spuren zu finden sein.

---

1) Schmieder S. 34.

Ein zweiter Autor der ägyptischen Alchemie soll Osthanes sein. Es giebt drei dieses Namens, von denen der erste 500, der andere 300 Jahre vor Christus, der dritte 500 Jahre nach Christus lebte. Hier ist jedenfalls Osthanes mit dem Beinamen der Grosse, der am Hofe des Xerxes lebte, gemeint, auf dessen Schriften sich auch Plinius beruft.[1] Auch der zweite Osthanes, der im Gefolge Alexanders des Grossen war, hat viel zur Verbreitung der Magie beigetragen.[2] Dem Osthanes werden folgende Verse zugeschrieben:

Ἡ φύσις τῇ φύσει τέρπεταί
(Die Natur freut sich der Natur)
Ἡ φύσις τῇ φύσει νικᾷ
(Die Natur überwindet die Natur)
Ἡ φύσις τῇ φύσει κρατεῖ
(Die Natur beherrscht die Natur).

So einfach und doch so unverständlich. Mehr Sinn bekommen die Worte, wenn *φύσις* mit Naturkraft übersetzt wird. Dann erklärt Schmieder dieselben so: Die Naturkräfte zeigen eine freundliche Anneigung gegen einander (Verwandtschaft); die eine Naturkraft zeigt sich stärker, als die andere, und darum wird oft die eine Anneigung durch die andere aufgehoben (Wahlverwandtschaft); es giebt aber eine Naturkraft, welche alle übrigen überwältigt, Anneigungen hervorruft und wieder auflöst (Allgewalt des Feuers). So hätten wir auch hier wieder statt nebelhafter Alchemie die wichtigsten Grundbegriffe der Chemie.

Der Dritte im Bunde ist ein gewisser Komanos oder Komarios, ein Priester aus dem letzen Jahrhundert vor Christus. Er soll die Königin Kleopatra in den Wissenschaften unterrichtet und eine ausführliche Anweisung zur Bereitung des Goldes geschrieben haben. Eine griechische Handschrift davon liegt in der Bibliothek zu Paris. Da von derselben erwiesen ist, dass sie im Jahre 1486 auf der Insel Kandia abgefasst ist, hat man es jedenfalls nicht der Mühe werth gehalten, sie zu drucken.

Endlich wird hier auf die alchemistischen Kenntnisse des Moses verwiesen, die er bei der Zerstörung des goldenen Kalbes an den Tag gelegt hat. Die Stelle heisst:

„Und Aron sprach zu ihnen: Nehmet die goldenen Ringe aus den Ohren eurer Weiber und eurer Söhne und Töchter und bringet

1) Plin. h. n. XXV.
2) l. c. XXX, 1.

sie zu mir. Und das Volk that, wie er befohlen, und brachte die Ohrringe zu Aron. Und er nahm sie und machte ein Schmelzwerk und bildete ein gegossenes Kalb daraus . . . .
Und er (Moses) nahm das Kalb, das sie gemacht hatten, und verbrannte es und zermalmte es zu Staub und streute diesen in's Wasser, und gab den Söhnen Israels davon zu trinken."[1] Die einen behaupten nun, das Kalb sei ein mit dünnem Goldblech überzogenes Holzgestell gewesen, das Holz habe Moses verbrannt und das Metall mit der Feile in Staub zerkleinert. Andere dagegen nehmen nach dem Buchstaben der heiligen Schrift an, die Figur habe aus gediegenem Golde bestanden. Dann wäre es ja vielleicht möglich, dass der in den Künsten der ägyptischen Priester bewanderte Moses das Götzenbild durch Zusammenschmelzen mit Schwefel und Kalk oder Nitrum zerstört und den Rückstand den Juden zum Trank gereicht habe. Ueberlassen wir die Beantwortung dieser Frage den Herren Exegeten; für uns genügt die Thatsache, dass hier wohl vom Zerstören, nicht aber vom Darstellen des Goldes die Rede ist.

Weder in dem einen, noch in dem andern Falle also kann der Versuch, Gold darstellen zu wollen, nachgewiesen werden, noch viel weniger, dass derselbe gelungen sei, wohl aber lassen sie auf eine sehr frühe Bearbeitung der Chemie schliessen. Gewiss würden die Aegypter, diese alten Praktiker, nicht so thöricht gewesen sein, mit einem solchen Aufwand von Kosten und Menschenleben das edle Metall in den Bergwerken zu gewinnen, wie es von Diodorus Siculus beschrieben wird,[2] wenn sie es im Schmelztiegel und der Phiole billiger und bequemer hätten schaffen können.

Unter den Griechen ist es Demokritos von Abdera (450 v. Chr.), der den Reigen der Alchemisten eröffnen soll; auch von ihm ist früher bereits die Rede gewesen.

Seneca[3] sagt von diesem Philosophen: „Dieser Demokrit war sehr kunsterfahren; denn er erfand die Kunst, Steine zu schmelzen, den Smaragd nachzubilden, auch in jeder beliebigen Farbe zu färben, er wusste das Elfenbein zu erweichen und kannte viele andere Künste." Nach Petronius Arbites[4] presste er die Säfte aller Kräu-

1) II. Mos. 32, 4 und 20.
2) bibl. hist. III, 1.
3) Quaest. natur. l. XIV, epist. 19.
4) Satyricon, vgl. Schmieder S. 55.

ter aus, liess keinen Stein und kein Gesträuch unversucht, was für Kräfte darin verborgen sein möchten, und brachte sein ganzes Leben mit Experimenten hin. Aehnlich spricht sich über ihn Plinius aus.[1] Leider haben wir von diesem Allerweltsgenie kein geschriebenes Blatt überkommen und wie sehr wir den Gewährsmännern glauben wollen, positive Nachrichten über Demokrit besitzen wir nicht. Nach den genannten Stellen hätte der Philosoph von Abdera sich ernstlich mit der eigentlichen Chemie beschäftigt, welche man damals zu den magischen Künsten rechnete, weil sie von den Weisen des Ostens (magi) abstammte; hätte er die Kunst verstanden, Gold zu machen, oder sich damit befasst, würde man es gewiss nicht verschwiegen haben.

Als ein Hauptalchemist wird Kallias von Athen genannt, und zwar verdankt er diesen Ruf einer Stelle bei Plinius,[2] wo dieser erzählt, dass der Athener Kallias aus Silber habe Gold machen wollen. Plinius aber hat aus dem Theophrast geschöpft und beim flüchtigen Lesen oder Hören die Worte aus dem Zusammenhang herausgerissen. Theophrast[3] sagt am Schlusse der Abhandlung über den Zinnober und dessen Gewinnung: „Ein gewisser Kallias aus Athen, der bei den Silberbergwerken angestellt war, soll diese Bereitung zuerst erfunden und bekannt gemacht haben. Er meinte, der Sand enthalte Gold, weil er einen metallischen Glanz zeigte. Deshalb sammelte und schlämmte er ihn. Gold fand er nun nicht, aber da er die schöne Farbe bewunderte, erfand er das Kunstproduct.“ Hier ist aber nur von bergmännischen Arbeiten, nicht aber vom Goldmachen die Rede. Bis zum dritten Jahrhundert unserer Zeitrechnung findet sich bei den Griechen weder der Name Alchemie, noch die Sache; beides treffen wir erst um die Mitte des vierten Saeculum und zwar bei dem Schriftsteller Julius Maternus Firmicus, welcher unter der Regierung Konstantins des Grossen und seiner Söhne (306 — 361) lebte. Er hat eine Astronomie unter dem Titel Mathesis geschrieben, in der es betreffs des Einflusses der Stellung der verschiedenen Planeten zu dem Monde auf die Lebensschicksale der um die Zeit Geborenen (Nativitätsstellung) heisst: „Si fuerit haec domus Mercurii, dabit astronomiam, si Veneris, can-

1) Plin. h. n. XXIV, 17. 102.
2) Plin. h. n. XXXIII, 7.
3) Theophr. de lapidibus (*περὶ λίθων*).

tilenas et laetitiam, si Martis, opus armorum et instrumentorum, si Jovis, divinum cultum scientiamque in lege, si Saturni, scientiam Alchemiae, si solis, scientiam in quadrupedibus." „Der Standort des Mondes beim Merkur giebt den Neugeborenen Anlage zur Astronomie . . . . der beim Saturn Talent zur Wissenschaft der Alchemie . . . ."

Im höchsten Grade befremden muss hier das Wort „Alchemie", da die Araber um diese Zeit in der Weltgeschichte noch gar nicht auftraten; mit Recht muss daher vermuthet werden, dass an dieser Stelle „Chemiae" gestanden hat, sowie es in der Vaticanischen Handschrift (nach Ath. Kirchner) wirklich steht, und dass von einem Abschreiber in der alchemistischen Zeit diese Correctur vorgenommen sei. Eine andere Frage ist die, was der Saturnus mit der Alchemie zu thun habe. Saturnus ist die Bezeichnung für Plumbum, Blei; nun denke ich mir, dass eine der Hauptthätigkeiten der Alchemie oder richtiger Chemie in der vielleicht damals schon bekannten Abtreibung der edlen Metalle mittels Blei bestanden habe und so als Theil für das Ganze seine Stelle gefunden habe. Auch Plinius [1] hat den Ausdruck sanguis Saturni, das Blut Saturns, was vielleicht die rothen Mennige bedeuten könnte. Steht nun der Name hier mit Unrecht, so findet die Sache selbst aber um diese Zeit desto mehr Berechtigung. Themistios Euphrades, ein griechischer Redner um das Jahr 360, gedenkt in einer seiner Reden der Verwandlung des Kupfers in Silber und des Silbers in Gold als bekannter Thatsachen. Wahrscheinlich hat man hierunter die Versilberung und Vergoldung im Feuer und im ersteren Falle die Ueberziehung des Kupfers mit einer glänzenden Quecksilberschicht verstanden. Noch bestimmter spricht über die Veredlung der Metalle der griechische Platoniker Aeneas von Gaza in Syrien um das Jahr 490. In seinem Werke: Theophrastus de immortalitate animae (lateinisch von Ambrosio di Camaldoli) vergleicht er die Auferstehung des verklärten Leibes mit der Veredlung der Metalle: „Diejenigen, welche die Kenntniss der Materie haben, nehmen Silber und Zinn und verwandeln seine Gestalt, indem sie es zum schönsten Golde machen." [2] Liegt in den Worten des Themistios unverkennbar die Idee von der Alchemie ausgesprochen, so gewinnt dieselbe bei Aeneas greifbare Form; die

---

1) Plin. h. n. XXIX, 4.
2) Schmieder S. 63.

Verwandlung der unedlen Metalle in edle ist eine vollendete Thatsache, die sich vollzieht auf Grund der Erfahrung und Forschung sachkundiger Gelehrter. Die Zeit zwischen Aeneas und Themistios, also der Anfang des fünften Jahrhunderts, dürfte als diejenige Periode betrachtet werden, welcher die Alchemie ihren Ursprung verdankt. Die Philosophen der alexandrinischen Schule sind es, von denen die wissenschaftliche Idee der Alchemie, der Glaube an ihre Wirklichkeit ausging, sie haben derselben eine unausgesetzte Thätigkeit zugewandt, wie dies eine Reihe von Schriften über diesen Gegenstand beweist.

Der erste dieser alchemistischen Schriftsteller ist ein Demokritos, oder vielmehr ein unbekannter Verfasser eines Briefes *Φυσικά καί Μυστικά* Physik und Mystik, er wird fälschlich für den Demokritos von Abdera gehalten.[1] Einen Kommentar dazu hat Synesios, Bischof von Ptolemais geliefert (410). Er kennt eine zweifache Alchemie, eine goldmachende, das Werk der Sonne, und eine silbermachende, das Werk des Mondes; zu ersterer gehört eine rothe, zu letzterer eine weisse Färbung.[2] Philippos von Side in Pamphylien zu Anfang des fünften Jahrh. hat zwei Abhandlungen alchemistischen Inhaltes hinterlassen: von der Tinctur des persischen Kupfers und von der Tinctur des indischen Eisens. Heliodorus von Emesa, ein Zeitgenosse des Synesios und Bischof von Tricka in Thessalien, verfasste ein Gedicht zum Lobe der „mystischen Kunst.“ Zosimus von Panopolis in Aegypten um 525 hat folgende Werke hinterlassen:

Vom göttlichen Wasser, *περὶ τοῦ θείου ὕδατος.*

Von den (chemischen) Geräthen und Oefen, *περὶ ὀργάνων καὶ καμίνων.*

Geheimnisse, *μυστικά.*

Von der heiligen Kunst, *περὶ τῆς ἁγίας τέχνης.*

Von der Chemie, *περὶ τῆς χημείας.*

Einen Brief an Theodorus über chemische Gegenstände.

Weiter sind zu nennen: Archelaos, Pelagios Olympiodorus von Theben, Osthanes, Stephanos Alexandrinos, der neun Ausführungen von der Goldbereitung schrieb, *περὶ χρυσοποιΐας πράξεις ἔννεα;* Pappos, ein christlicher Philosoph, schrieb ein chemisches Geheim-

1) vgl. hierüber Meyer I, 277. II, 335. Schmieder S. 66.

2) Griech. und lat. unter dem Titel: Synesii Tractatus chymicus ad Dioscorum in Fabricii bibl. graec. t. VIII.

niss, *μυστήριον χημικόν*. Kosmas genannt Presbyta, eine Abhandlung über die Bereitung des Goldes.[1] — Die Hauptentwickelung der Alchemie übernahmen die Araber, wie wir bei diesen sehen werden.

Mittheilungen von E. Reichardt.

Untersuchung der Biere.

Nach den mir zur Hand gekommenen, ziemlich zahlreichen Untersuchungen von Bieren, welche beschuldigt wurden, in irgend einer Beziehung gesundheitsnachtheilig zu wirken, ist es unbedingt nothwendig, die mikroskopische Prüfung der Hefe voranzustellen. In fast allen, oder allen Fällen, die mir zu beobachten Gelegenheit geboten wurde, lag der Fehler in der Hefe, welche nicht in gutem Zustande oder vermischt war und damit war es dem Brauer unmöglich, ein haltbares Bier darzustellen. Viele, vielleicht noch die meisten Brauer können die Hefe noch nicht nach dem mikroskopischen Befunde beurtheilen, auch selbst nicht mikroskopiren und so sind dieselben nicht im Stande, die Fehler zu erkennen; die früher und auch jetzt noch in dieser Beziehung bestehenden Verbrüderungen geben aber hierin wo möglich auch keinen Aufschluss, wenn nicht ein dahin ausgebildeter Brauer sich darunter befindet.

Ein erst jüngst zur Untersuchung gelangter Fall mag die Sachlage nochmals vorführen, wie ich dieselbe weitläufiger in Bd. **211**, S. 522 u. f., Jahrgang 1877 besprochen habe, woselbst auch die betreffenden Abbildungen nachzusehen sind.

In einer kleinen Stadt waren zwei Brauereien thätig, beide standen unter Genossenschaften und diese wieder in Verbindung mit der Gemeindebehörde, so dass eher zu viel, als zu wenig Aufsicht geboten war.

Die hier gebrauten, nicht starken Lagerbiere verdarben sehr rasch und wirkten, wie gewöhnlich, in dem Zustande der angehenden Verderbniss, gesundheitsnachtheilig. Beide Biere wurden deshalb als gefälscht betrachtet und namentlich auch die Ursache in fremden, schädlichen Bitterstoffen gesucht; derartig umschlagendes Bier im ersten Vorgange schmeckt stets bitter und tritt dann erst folgend die Säure hervor, wobei auch Bitterstoff mit der neugebildeten, sauren Hefe sich abzuscheiden pflegt.

---

1) vgl. die ausführlichen Abhandlungen bei Schmieder S. 70 ff.

Beide Proben Biere waren wenig getrübt von einzelnen Hefezellen und ergaben:

	1.	2.	
Alkohol	3,00	3,43	Proc.
Extract	4,70	4,18	-
Asche	0,169	0,168	-
Phosphorsäure . . .	0,063	0,066	-
Glycerin	0,095	0,094	-
Specifisches Gewicht .	1,016	1,011.	

Vergleicht man damit Untersuchungen anderer Proben Bier, so ergiebt sich in allen Theilen Uebereinstimmung, so weit sie hier zu erlangen und zu verlangen ist. Die Beispiele sind aus Königs Nahrungs- und Genussmittel entnommen und wurden in den bezüglichen Proben gefunden:

Spec. Gew.	Alkohol	Extract	Asche	Phosphorsäure
	in Procenten			
Leichtes Schank- oder Winterbier.				
1,015	3,46	5,49	0,212	0,055
Lager- oder Sommerbier.				
1,1065	3,95	5,78	0,234	0,077
Weissbier.				
1,0135	2,51	5,45	0,164	0,036
Bock- (Märzen- oder Doppel-) Bier.				
1,0213	4,74	7,20	0,264	0,099

Die bei den obigen Bieren gefundenen Mengen reihen sich diesen Untersuchungen völlig an und beweisen ein leichtes Lagerbier, bei welchem das Extract die Alkoholmenge übersteigt.

Der Geschmack beider Bierproben war unangenehm bitter, wie bei abgestandenem Biere. Die Untersuchung auf fremde Bitterstoffe nach Dragendorff erwies nur Hopfenbitterstoff.

Sofort nach der Einsendung wurden Proben der Biere mikroskopisch geprüft und nach einigem Suchen Hefe gefunden, welche lang gestreckt war, demnach der Säurehefe ähnlich und deshalb alsbald der Antrag gestellt, Hefe der Biere zu schicken.

Die weitere mikroskopische Prüfung der Hefe von beiden Bieren ergab von rundgeformten Hefenzellen kaum die Hälfte, die anderen Zellen waren länglich, eiförmig, ganz Stäbchenform und endlich in grösster Menge auch die weit kleinere Pilzform, welche ich

in der oben erwähnten Abhandlung als wilde Hefe bezeichnete und neuerdings Flughefe genannt wird.

Nach den mir zur Hand gekommenen Fällen genügt bei verdorbenen oder in Verderbniss befindlichen Bieren meistentheils die mikroskopische Prüfung der Hefe. Wenn auch neuerdings die Mischung der gewöhnlichen Hefe auf eine Reihe von verschiedenen Arten zurückgeführt worden ist, so besitzen mit wenigen Ausnahmen die festgestellten Sorten die runde Form und ist jedenfalls zu verlangen, dass die Hefe gleichartig in Grösse und runder Gestalt sich zeige. Treten eine grössere Menge ovaler Zellen beigemischt auf, so ist die Hefe zu beanstanden, die stäbchenförmige Säurehefe bestimmt zu verurtheilen und die weit kleinere Flug- oder wilde Hefe in sehr vielen Fällen die Ursache des baldigen Umschlagens der Biere.

In den letzten beiden, hier besprochenen Fällen ergab die chemische Analyse die Menge der Bestandtheile den guten Bieren völlig entsprechend, die mikroskopische Prüfung dagegen sofort die Fehler der Hefe. Als die Brauer darauf aufmerksam gemacht worden und sie sich selbst von der Beschaffenheit überzeugt hatten, brachten dieselben eine weitere Probe von Hefe, welche die nachtheilige Erscheinung bei dem erzeugten Biere noch auffallender ergeben hatte. Die mikroskopische Prüfung zeigte hier weniger gute Bierhefe, als fremde oder saure Hefenzellen und erklärte sich das Verhalten der Biere alsbald deutlichst.

Fischfutter.

Bei der sehr anerkennenswerthen Thätigkeit für künstliche Fischzucht war es namentlich von Wichtigkeit, für die junge Brut Nahrung zu schaffen. Man suchte dies früher namentlich durch Maden, Ameiseneier und dergl. zu erreichen und liess deshalb vielfach gefallene Thiere oder sonst nicht brauchbare todte über den Gefässen, welche die Brut enthielten, faulen, wobei sich sehr bald grosse Mengen von Maden erzeugten und in das unten befindliche Fischwasser fielen. Grösseren Fischen wurde dann das Fleisch selbst geboten. Bei der vielfach im grössten Maassstabe betriebenen Aufzucht der Fische genügten diese Einrichtungen nicht mehr und daher schlug ich vor Jahren schon vor, Fleischmehl zu verwenden, wie es als Düngemittel in den Handel gebracht wird. Da zur Bereitung dieses Fleischmehls sehr starkes Trocknen und Erhitzen nothwendig

ist, um das Fleisch zerkleinern zu können, dürfte auch keine Gefahr zu befürchten sein bei irgendwie erkrankten Thieren. Der Versuch führte zu den besten Ergebnissen, die kleinsten Fische, so namentlich Forellen, nahmen bereitwilligst diese Nahrung auf und zeigten sehr bald die Folgen stärkeren Wachsthums. Ein Freund der Forellenzucht, Herr H. hier, versuchte die Fütterung grosser Forellen auch dadurch zu erreichen, dass er Fleischmehl mit anderem Getreidemehl knetete und grössere Kugeln formte. Diese wurden ebenfalls sofort angenommen und das Wachsthum dieser kostbaren Fische sehr wesentlich gefördert.

In neuerer Zeit kommt Fischfutter in den Handel von gröberer oder feinerer Zertheilung unter verschiedenen Benennungen. Es kamen mir zur Hand und Prüfung folgende Proben:

I. Prairie-Fleisch.

Wasser bei 100° entweichend	10,0	Proc.,	
Proteïnsubstanz	56,0	-	darin Stickstoff = 8,96,
Fett	12,6	-	
Asche	11,1	-	darin Phosphorsäure = 4,0.

Ausserdem konnten aber auch noch 1,4 Proc. Pflanzencellulose abgeschieden werden und ergab die mikroskopische wie chemische Untersuchung die Anwesenheit von etwas Stärke und Pflanzengewebe, etwa wie von Kleie. Im Allgemeinen entsprechen aber die Verhältnisse dem Handelsvorkommen von Fleischmehl.

Die weiteren Proben wurden unter dem Namen Fischfutter geboten, sie enthielten:

	I	II	III
Proteïnsubstanz . .	36,25 —	38,50 —	15,75,
Fett	8,32 —	9,50 —	7,64,
Asche	4,88 —	6,45 —	4,71,
Phosphorsäure . .	2,1 —	3,47 —	1,63.

I und II waren von einer Bezugsquelle, III wurde gleichzeitig mit dem Prairiefleische angeboten.

Bei sämmtlichen 3 Proben waren sowohl Pflanzengewebe wie Stärke in reichstem Maasse vorhanden, bei I und II mehr wie grobes Mehl, bei III wie Kleie aussehend; auffällig ist bei III noch der höhere Gehalt an Fett. I und II unterscheiden sich namentlich durch das sog. Korn, II war viel gröber als I und ebenso sah

auch III wie gekörnt aus, d. h. es war ziemlich gleichmässig grob zerkleinert.

Diese Proben Fischfutter waren demnach aus Fleischmehl und Mehl oder Mehlerzeugnissen dargestellt, bei III vielleicht auch noch etwas Fett zugefügt worden oder sehr fettes Fleisch angewendet.

Sämmtliche 3 Proben wurden theurer geboten, als das Fleischmehl an und für sich und darauf dürfte in erster Linie zu achten sein. Diese Zusätze zu dem Fleischmehl haben natürlich einen weit niederen Handelswerth und wenn man auch etwas Kosten für die Bereitung in Anschlag bringt, so darf dies doch nicht das Gemisch wesentlich vertheuern, da ja Jeder sich sehr leicht das gleiche Gemenge aus Mehl und Fleischmehl bereiten kann; bei I und II dürften gleiche Theile genommen worden sein, bei III 1 Th. Fleischmehl und 3 Th. Mehl und Kleie u. s. w.

Eine mir vorliegende Ankündigung von Hoflieferant Schwartze in Berlin bietet Fleischfaser-Fischfutter an in Form von ganz feinem Mehl, wie von noch weiteren 4 verschiedenen Grössen im Korn, ferner granulirtes Prairiefleisch ebenfalls in 3 verschiedenen Grössen des Kornes. Der Preis ist auf 25 Mark für 100 kg gestellt. Im Weiteren werden auch die Gemische mit Mehl namentlich für grössere Fische empfohlen und hätten sich nach Angabe folgende Gemenge bewährt für grössere Lachsarten:

Nr. I	65	Proc.	Fleischfuttermehl,	Nr. II	80
	23	-	feinste Weizenkleie,		18 feinstes Weizenmehl,
	10	-	Roggenmehl,		
	1	-	Salz,		2
	1	-	Kaliphosphat,		

und als Nr. III Weizenkleie mit frischem Pferdefleisch gemischt, auch ist hier und da das Futter noch mit frischem Blute benetzt worden.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Ueber die Verbindung des Jods mit Ammoniak berichtet F. Raschig. Schon Bineau fand, dass Jod eine beträchtliche Menge von trocknem Ammoniakgas aufnehmen kann; hierbei entsteht eine dunkelblaue Flüssigkeit, deren Zusamensetzung er zu $3NH^3$, 2J angab. Verf. leitete Ammoniak in

ein Kölbchen mit Jod und kühlte hierbei das Kölbchen in Wasser von 20° ab. Unter diesen Umständen nahm das Jod fast genau so viel Ammoniak auf, als obiger Formel entspricht.

Leitet man in ein auf 80° erwärmtes Jod Ammoniakgas, so wird nur soviel aufgenommen, dass die bestehende Verbindung etwa die Zusammensetzung NH^3J besitzt. Kühlte Verf. dagegen auf etwa —10° ab, so betrug die Zunahme auf 12,7 g Jod genau 4,25 g NH^3, was genau der Formel $J^2(NH^3)^5$ entspricht. Mit Wasser zersetzt sich die stahlblaue Flüssigkeit in Jodstickstoff und Jodammonium, aus der Kältemischung herausgenommen giebt sie einen Theil ihres Ammoniakgehaltes ab, beim Erwärmen alles Ammoniak, wobei sich schliesslich auch das Jod verflüchtigt. Mit Alkohol ist sie in jedem Verhältnisse mischbar, auch in Aether völlig löslich. Ob das Jodammoniak wirklich ein chemisches Individuum der Zusammensetzung $J^2(NH^3)^5$ ist oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen oder gar nur eine Lösung von Ammoniak in Jod darstellt, dürfte sich kaum entscheiden lassen. (*Liebig's Ann. Chem. 241, 253.*)

Ueber Hydrochinin. — Das von O. Hesse zuerst im Jahre 1882 aus den Mutterlaugen des Chininsulfats erhaltene Hydrochinin wurde später von ihm in jedem käuflichen Chininsulfate aufgefunden und zwar bis zu 4 Procent. Um das Hydrochinin in grösserer Menge zu erhalten, neutralisirte H. die bei der Fabrikation von Chinin. bisulfuric. erhaltene Mutterlauge, löste das dabei erhaltene neutrale Salz wieder in dem gleichen Molekulargewichte Schwefelsäure und so fort, und erhielt so bald ein neutrales Salz, welches über 30 Proc. Hydrochininsulfat enthielt. Aus diesem Gemisch wurde das Chinin in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat beseitigt, das Hydrochinin aus der filtrirten Lösung mit Natronlauge abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wurde es durch verdünnte Schwefelsäure ausgezogen, das dargestellte Sulfat aus kochendem Wasser umkrystallisirt und aus diesem mit Natronlauge das Hydrochinin gefällt. Es bildet einen krystallinischen Niederschlag der Formel $C^{20}H^{26}N^2O^2 + 2H^2O$ und verliert den Wassergehalt leicht bei 115°. Das Hydrochinin ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, gut in Ammoniaklösung, nicht in Natron- oder Kalilauge. Aus Aether oder Chloroform krystallisirt es in zarten, concentrisch gruppirten Nadeln der Formel $C^{20}H^{26}N^2O^2$.

Verf. stellte eine ganze Reihe von Hydrochininsalzen dar. Die grosse Aehnlichkeit, welche zwischen diesen und den betreffenden Chininverbindungen statt hat, scheint ihren Ausdruck auch in der antipyretischen Wirkung wieder zu finden, welche die beiden auf den menschlichen Organismus ausüben. Von Dr. Burkart angestellte Versuche mit Hydrochininsulfat ergaben, dass es in dieser Beziehung dem Chinin vollkommen gleicht. Seine Beseitigung aus dem Chinin würde also eine Verschwendung an Zeit und Arbeit bedeuten.

Die Menge des Hydrochinins, welche sich in den Chinarinden vorfindet, ist verhältnissmässig sehr gering; auch liess sich ein feststehendes Verhältniss zwischen diesem Alkaloïd und dem Chinin nicht erweisen. Anscheinend kommt es jedoch in den Rinden der cultivirten Cinchonen etwas reichlicher vor, als in denen der uncultivirten. (*Liebig's Ann. Chem. 241, 255.*)

Dibenzyläther. — Den zwar schon früher dargestellten, aber noch nicht näher studirten Dibenzyläther $(C^6H^5 \cdot CH^2)^2O$ erhielt C. W. Lowe durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumbenzylat unter Erwärmen am Rückflusskühler. Das Product wurde abdestillirt und über Natrium rectificirt. Der Dibenzyläther ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche einen schwachen, aber anhaltenden, an die Blüthen des Weissdorns erinnernden Geruch zeigt. Er hat bei 16° 1,0359 spec. Gewicht und ist nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig, indem bei der Destillation eine kleine Menge in Toluol und Benzaldehyd zerfällt. (*Liebig's Ann. Chem. 241, 374.*) *C. J.*

Ueber Ozon- und Kochsalzgehalt der Seeluft. — Veranlasst durch die von Schelenz-Rendsburg im Nordseebad St. Peter angestellten und in dieser Zeitschrift (Bd. 224 S. 1015) veranlassten Versuche hat Dr. Paul Knuth-Kiel weitere Untersuchungen in Sylt angestellt (*Natur 1887, Nr. 42, S. 498*). Die Ergebnisse stimmen mit denen von Schelenz gut überein, so dass „wohl angenommen werden kann, dass die Luft Salzwasser-Theilchen nur aus der Gischt der Brandung und nur in niederen Schichten aufnimmt, dass dieselben aber schon nach ganz kurzer Zeit, so wie eine Verminderung der Windgeschwindigkeit eintritt, niederfallen. Nur bei ganz starken Stürmen kann Salzwasser durch die Luft über die Dünen getragen werden." *S.*

Nahrungs- und Genussmittel, Gesundheitspflege.

Stärke. — Paul Zipperer bedient sich bei der Bestimmung der Stärke in Körnerfrüchten etc. des Soxhlet'schen Dampftopfes. Die feingepulverte Substanz (bei Mehlsorten 2.0, bei Körnerfrüchten, z. B. Cacao, Pfeffer etc., 2—5 g) wird in einer Ansatzflasche mit ein paar ccm destillirtem Wasser gut geschüttelt, worauf man mit heissem destillirten Wasser zu 100 ccm auffüllt. Die Flaschen kommen dann unverkorkt in die Vertiefungen des Einsatzes des Dampfkochtopfes, welchen letzteren Verf. beschreibt und durch Zeichnung illustrirt. Nach dichtem Verschluss des Topfes wird die Temperatur im Innern des Kessels auf 140—150° C., resp. 4 Atm. Druck gebracht und die Temperatur 3½ Stunden auf dieser Höhe erhalten. Nach Entleerung des Dampfes wird sodann der Kessel geöffnet, die noch heisse Flüssigkeit mittelst der Saugpumpe filtrirt, Fläschchen und Filter mit heissem destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis die erkaltete Waschflüssigkeit durch Jod nicht mehr gebläut wird. Das Filtrat, ca. 300 bis 350 ccm, wird mit 30 ccm conc. HCl 3 Stunden im Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt, filtrirt, mit Natronlauge neutralisirt und auf 500 ccm gebracht. Die gebildete Dextrose wird mittelst Fehlingscher Lösung titrirt und die gefundenen Procente Dextrose durch Multiplication mit 0,916 auf Stärke umgerechnet. Bedeutendere Mengen Fett, sowie Gerbsäure und fertig gebildeten Zucker enthaltende Körnerfrüchte müssen zuvor davon befreit werden, was zweckmässig durch Verreiben mit Sand und Extraction im Soxhlet'schen Apparate zunächst mit Aether, hierauf mit 80procent. Alkohol erreicht wird. Bei Cacao wird durch den Alkohol gleichzeitig das Cacaoroth zum grössten Theil entfernt. Nach des Verfassers Untersuchungen ist dieser Körper im wesentlichen eine Glykosid-Gerbsäure, welche bei der Behandlung mit Säuren bedeutende Mengen Zucker abspaltet. (*Repert. der analyt. Chem. 86, 699—703.*)

Alex. v. Asbóth veröffentlicht eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der Stärke. Derselben liegt die Beobachtung Zulkowsky's zu Grunde, dass lösliche Stärke mit Barytwasser einen unlöslichen Niederschlag erzeugt, dessen Barytgehalt nach des Verfassers Analysen der Formel $C^{24}H^{40}O^{20} \cdot BaO$ entspricht. Aber nicht nur die lösliche, sondern auch die nur verkleisterte Stärke giebt mit Barytwasser einen Niederschlag von derselben Zusammensetzung. Dieser ist in Wasser etwas löslich, unlöslich dagegen in überschüssigem Barytwasser und Alkohol von 45 Proc. Auf diese Thatsachen stützt sich das maassanalytische Verfahren des Verf., für welches er die folgenden Vorschriften giebt: a) Für Stärkesorten: ca. 1,0 g Stärke wird in einem 250 ccm-Kolben mit Wasser auf ca. 150 ccm gebracht und im kochenden Wasserbade ½ Stunde lang unter öfterem Umrühren verkleistert. Der noch warmen Flüssigkeit werden 50 ccm Barytwasser von mindestens ⅓ normaler Concentration zugefügt, der Messkolben 2 Minuten lang geschüttelt und endlich wird der Inhalt mit 45proc. Alkohol bis zur Marke aufgefüllt, zusammengemischt und abkühlen gelassen. Nach dem Abkühlen wird das fehlende Volum mit dem Alkohol wieder bis zur Marke

aufgefüllt und gemischt, worauf sich nach 10 Minuten so viel reine Lösung ansammelt, dass man 50 ccm abpipettiren kann, deren Alkalinität mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure bestimmt wird. Während des Absetzens der Flüssigkeit wird der Titer des Barytwassers bestimmt, indem 10 ccm desselben mit ausgekochtem destillirtem Wasser verdünnt, mit Phenolphtaleïn versetzt und mit $^1/_{10}$-Normalsalzsäure titrirt werden. Die Differenz der beiden Titrirungen erst mit 5, dann mit 0,0324 multiplicirt, ergiebt die Stärkemenge in Grammen. — b) Bestimmung in stärkehaltigen Pflanzentheilen: 3,0 des Mehles (eventuell mittelst einer gut wirkenden Kaffeemühle hergestellt) werden in einem Porzellanmörser durch 5 — 6 maliges Zusammenreiben mit kleinen Quantitäten Wasser in einem 250 ccm-Messkolben geschlämmt, der Rückstand in den Kolben gespült und die Flüssigkeit auf ca. 100 ccm ergänzt. Wenn der zu untersuchende Körper sehr hart ist, wie Mais, Reis, Erbsen, so verwendet man zum Ausschlämmen der Stärke heisses Wasser. Man verfährt dann weiter wie vorher bei der Analyse von Stärkesorten. Für letztere werden die nachstehenden Resultate verzeichnet: Weizenstärke 83,52 — 84,65, Maisstärke 85,65 — 85, Reisstärke 79,87—80,43, Kartoffelstärke 77,27—78,65 Proc. Stärke. In nachstehender Tabelle sind die Resultate einiger mit Körnerfrüchten ausgeführten vollständigen Analysen zusammengestellt.

Gegenstand	Wasser	Asche	Roh-proteïn	Roh-faser	Roh-fett	Stärke	Zu-sammen
Mais	12,68	1,78	9,63 9,58 bis 9,69	1,97	6,12	68,04 68,04	100,22
Buchweizen, geschält	13,23	1,85	13,51	2,24	2,46	66,78 66,96 66,43 66,96	100,07
Kornmehl	11,55	1,17	11,56	0,94	1,55	72,72 72,9 72,36	99,49
Gerste	13,07	2,65	9,94	2,67	1,99	69,58 69,83 69,23 69,68	99,9
Weizenmehl	9,56	1,77 1,78	12,51	1,04 1,09 1,02	1,63	73,43 73,49 73,49 73,52 73,22	99,94
Erbsen	11,47	2,34	22,34	5,57	1,12	57,26 57,24 57,29	100,1

(*Repert. d. analyt. Chemie, 87, 299 — 308.*)

Pilze. — F. Strohmer liefert einen Beitrag zur Kenntniss der essbaren Schwämme hinsichtlich ihres Nährwerthes.. Er operirte speciell mit Boletus edulis und kommt dabei zu dem gleichen Resultate wie Saltet,

der sich die Champignons zu experimentellen Versuchen in gleicher Richtung erwählt hatte (siehe Archiv **224**, 40). Verf. spricht sich am Schlusse seiner Abhandlung folgendermaassen aus: „Der Boletus edulis oder Steinpilz besitzt, da der hohe Wassergehalt den wirklichen Eiweissgehalt auf ein Minimum herabdrückt und dasselbe relativ schwer verdaulich ist, nur einen geringen Nährwerth. Auch der lufttrockene Schwamm verhält sich, da er bei der Zubereitung wiederum bedeutende Mengen Wasser aufnimmt, nicht viel besser. Der Hut enthält absolut mehr werthvollere Nährstoffe als der Stiel und ist sein Eiweiss auch leichter verdaulich. Da diese Pilze als freies Gut Jedermann zugänglich sind, so verdienen sie als billiger, zeitweiser Ersatz der oft theuren Gemüse, namentlich von den ärmeren Volksklassen, die grösste Beachtung.“ *(Archiv f. Hygiene 86, 322—332.)* *D.*

Vom Auslande.

Chromojodate bilden sich nach Berg, wenn man zu der Lösung eines Bichromates Jodsäure oder zur Lösung eines Jodates Chromsäure bringt. Man kann dieselben als Salze einer gemischten, der Chromojodsäure betrachten, welche letztere durch Zusammentreten von gleichen Molecülen Chromsäure und Jodsäure unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden ist. Die Chromojodate bilden selten wohlausgebildete Einzelkrystalle, sondern meist krystallinische Krusten. Sie zeigen die Neigung, sich durch den Einfluss von Wasser in Jodate und freie Chromsäure zu spalten, bis eine gewisse Menge der letzteren vorhanden ist. Man kann daher dieser Spaltung überhaupt zuvorkommen und die Chromojodate unzersetzt krystallisirt erhalten, wenn man alsbald einen Ueberschuss von Chromsäure zusetzt. Erwärmt verlieren die Chromojodate bei 120—140° ihr etwaiges Hydratwasser. Bei höherer Temperatur entweichen Joddämpfe und Sauerstoff, während ein Bichromat zurückbleibt. An reducirende Körper geben sie sehr leicht Sauerstoff ab. Die Chromojodsäure selbst wird durch Zusammenbringen ihrer beiden Componenten mit sehr wenig Wasser, Verdunsten über Schwefelsäure und Absaugen der Mutterlauge in Form rhombischer, rubinrother, zerfliesslicher Krystalle erhalten. Ihre sämmtlichen Salze mit den Alkalimetallen sind bekannt und werden durch Verdunsten der Lösungen der betreffenden Bichromate mit der berechneten Menge Jodsäure und einem Chromsäureüberschuss erhalten. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, Tom. XVI, p. 220.)*

Antipyrininjectionen an Stelle von Morphiumeinspritzungen werden von Sée dringend empfohlen, da einerseits auf diesem durch die grosse Löslichkeit des Antipyrins in Wasser nahegelegten Wege die Wirkung dieses Mittels sehr beschleunigt, andererseits die Belästigung durch die Nebenwirkungen des Morphiums vermieden wird. Als einzigen Nachtheil hat man eine übrigens nur wenige Augenblicke andauernde Schmerzempfindung an der Stichstelle in den Kauf zu nehmen. Dagegen wird dem Antipyrin nachgerühmt, dass es nicht nur beruhigend und schmerzstillend wirke, sondern neben dieser palliativen Bedeutung auch eigentlichen Heilwerth besitze. Auf der anderen Seite kommt aber die wirklich schlafbringende Wirkung wieder dem Morphin allein zu. Sée behauptet trotzdem, dass kaum ein Krankheitszustand existire, in welchem nicht das Morphin durch das Antipyrin ersetzt werden könne und glaubt in der Verallgemeinerung dieses Tausches das sicherste Mittel begrüssen zu dürfen, um dem Morphinismus, welcher schon so viele Verwüstungen angerichtet hat, ein Ende zu bereiten. Darf man auch nicht hoffen, diejenigen zu bekehren, welche diesem modernen Laster schon verfallen sind, so werden doch keine weiteren Individuen mit jenem schädlichen Morphiumrausch mehr bekannt werden, welcher von seinen Opfern immer wieder aufs Neue gesucht wird, bis eine unheilbare chronische Vergiftung entstanden ist. *(Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 227.)*

Vierdrittelkohlensaures Natrium findet sich bekanntlich in der Natur als Trona oder Urao. Nun ist es durch einen Zufall Mondésir gelungen, dieses Salz auch künstlich zu bereiten. Mit der Herstellung grosser Mengen eines Quellsalzes beschäftigt, welches neben Erdalkalien hauptsächlich Chlornatrium und Natriumcarbonat enthielt, beobachtete er bei einem gewissen Concentrationsgrad der Lauge plötzlich eine Stockung im Auskrystallisiren des letztgenannten Salzes, und wenn das Chlornatrium durch weiteres Einengen ausgeschieden war, so konnte man diesem das Natriumcarbonat durch Waschen nicht entziehen, ohne es selbst wieder vollständig in Lösung zu bringen. Es zeigte sich dann, dass die Ursache aller dieser Schwierigkeiten in der Anwesenheit eines Salzes von der Zusammensetzung $3Na^2O$, $4CO^2$, $5H^2O$ lag, welches in gesättigten Lösungen von Chlornatrium wahrscheinlich wegen seiner geringen Löslichkeit darin eine so grosse Beständigkeit zeigt, dass es selbst beim Kochen den Ueberschuss von Kohlensäure über das Normalsalz nur ausserordentlich langsam verliert. Die Trennung dieses vierdrittelkohlensauren Natriums vom Chlornatrium lässt sich übrigens auf anderem Wege sehr leicht erreichen, nämlich durch Kochen des Salzgemenges mit Wasser, wobei sich eine grosse Menge dieses Carbonates löst und nach dem Abgiesen der Lösung vom ungelösten Kochsalz beim Erkalten aus ersterer rasch in Krystallen abscheidet, welche sehr feine, verfilzte Nadeln darstellen, die sich in allem und jedem als identisch mit dem als Trona bekannten Mineral zeigen. Das Vorkommen des letzteren beweist, dass auch hier seine Entstehung sich unter ganz ähnlichen, als wie den oben geschilderten Verhältnissen, d. h. durch Abscheidung aus einer mit Kohlensäure und Chlornatrium gesättigten Lösung vollzogen haben muss. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 217.*)

Die Synthese des Pilocarpins ist Hardy und Calmels gelungen, indem dieselben zuerst Pilocarpidin herstellten und dieses dann in Pilocarpin überführten.

Die β-Pyridino-α-Milchsäure wird mit Schwefelkohlenstoff und Dreifach-Bromphosphor destillirt, der wässerige Auszug des verbleibenden rothen Rückstands mit Barytwasser übersättigt, der Barytüberschuss durch einen Kohlensäurestrom entfernt, das Filtrat unter 60° zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Bromwasserstoff und Goldchlorid behandelt und die beim Eintrocknen der resultirenden Lösung sich ergebenden carminrothen Schuppen, welche die Zusammensetzung eines normalen Bromgolddoppelsalzes der β-Pyridin-α-Brompropionsäure zeigen, durch Alkohol vom Bromgold befreit, die hinterbleibende, eben bezeichnete Säure aber mit einer Lösung von Trimethylamin einige Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 150° erhitzt. Der Inhalt des letzteren wird zur Trockene gebracht und dann mit einer wässerigen Lösung von Kaliumcarbonat behandelt, wobei sich an der Oberfläche ölige Tropfen eines Alkaloïdes abscheiden, welche man in Aetherweingeist aufnimmt und mit Thierkohle reinigt. Die Untersuchung des Chlorgolddoppelsalzes lehrt, dass man es hier mit reinem Pilocarpin zu thun hat.

Auch die jetzt noch erübrigende Ueberführung des Pilocarpidins in Pilocarpin ist nicht weniger als einfach. Man behandelt die weingeistige Lösung des ersteren mit Jodmethyl und die Lösung des Jodmethylats mit Dreifachchlorgold. Weiterhin wird aus dem gereinigten Jodmethylat durch Oxydation mittelst Silberpermanganat neben Jodsilber und Ameisensäure wirkliches Pilocarpin gewonnen, welches im Schmelzpunkt, sowie in allen anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften mit dem natürlichen vollkommen übereinstimmt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 204.*)

Das Auftreten von Zucker im Harn wurde von Méhu ziemlich regelmässig in solchen Fällen von Albuminurie beobachtet, in denen ausschliesslich Milchkost zur Ernährung diente. Der Zusammenhang zwischen dieser

Nahrung und dem Erscheinen von Zucker war unzweifelhaft, denn dieser wurde erst beobachtet, nachdem die Milchnahrung verordnet war, und verschwand wieder, wenn einige Tage zu anderer Kost übergegangen wurde. Sind auch die auftretenden Zuckermengen nicht sehr erheblich, selten 2 g, nie 4 g im Liter Harn übersteigend, so können sie doch mit grösster Sicherheit nachgewiesen werden, wenn man zunächst durch Aufkochen des angesäuerten Harns und Filtriren das Eiweiss entfernt, die störenden anderen Stoffe durch Bleisubacetat, das überschüssige Blei durch Schütteln mit Natriumcarbonat entfernt und den so vorbereiteten Harn mit Fehling'scher Lösung gemischt 10 Minuten lang ins Dampfbad bringt, nachdem man ihn in Fällen von besonders geringem Zuckergehalt noch vorher durch Einengen etwas concentrirt hat. Nicht minder gelingt der Nachweis mit basischer Wismuttartratlösung. Bei Albuminurie nach Scharlach zeigte sich bei Annahme ausschliesslicher Milchkost dieselbe Erscheinung. Bei gesunden, nicht an Albuminurie leidenden Individuen konnte bis jetzt ein derartiges Auftreten von Zucker noch nicht beobachtet werden. Ob jener Harnzucker Glycose oder Lactose sei, wurde gleichfalls noch nicht festgestellt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 145.*)

Die Butterfälchung durch Zusatz von Margarin oder sonstigen minderwerthigen Fetten blüht auch in Frankreich, wo nicht selten ein als „Danks" oder Speisefett bezeichnetes Product dieser Art an Stelle von wirklicher Butter verkauft wird. Collin hat gefunden, dass die übliche, auf das Vorhandensein von Magarinkrystallen gerichtete mikroskopische Untersuchungsweise dabei deshalb im Stiche lässt, weil vervollkommnete Fabrikationsmethoden von Margarin jene Krystalle eben beseitigt haben. Weit sicherer soll die Beschaffenheit der beim Schmelzen sich ergebenden Ausscheidungen zur Beurtheilung der Reinheit verwendet werden können, denn während reine Butter im geschmolzenen Zustande nur eine weisse, völlig amorphe, pulverige Substanz fallen lässt, nämlich das auch beim Lösen in Aether zurückbleibende Caseïn, so scheidet sich aus dem Margarin bei gleicher Behandlung eine Menge ziemlich langer und voluminöser Fäden ab, welche beim Durchfischen des geschmolzenen Fettes mit einer Nadel sich leicht zu einer einzigen Masse vereinigen. Unter dem Mikroskope erweisen sie sich sofort als organisirte Gebilde, bestehend aus einem ziemlich dichten Gewebe kleinster Zellen mit eingebetteten, viel grösseren Schläuchen. Man hat also die Trümmer jenes Bindegewebes vor sich, in welches die thierischen Fettzellen eingelagert waren. Diese Gebilde werden sich natürlich nicht nur in reinem Margarin, sondern auch in Mischungen von diesem mit echter Butter in verhältnissmässig geringerer Menge finden lassen — allerdings nur so lange, bis die Technik der Herren Fälscher auch diesen Verräther zu beseitigen wissen wird. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 149.*)

Pterocarpin und Homopterocarpin sind zwei krystallisirbare, von Cazeneuve und Hugounenq im rothen Santelholz aufgefundene Körper, von denen der erste sich in der Menge von etwa 1 ‰, der zweite in einer solchen von 5 ‰ darin vorfindet. Das feingepulverte, mit seinem gleichen Gewicht Kalkhydrat gemischte Sandelholz wird mit Wasser angefeuchtet, die Masse im Wasserbad eingetrocknet und dann mit Aether erschöpft, wobei nur wenig Farbstoff und Harz in Lösung geht. Der Verdunstungsrückstand des ätherischen Auszugs wird in kochendem Weingeist aufgenommen, welcher beim Erkalten die durch Umkrystallisation aus Weingeist und dann aus Aether weiterhin zu reinigenden beiden Körper nebeneinander auskrystallisiren lässt, und zwar das Pterocarpin in krystallinischen Blättchen, das Homopterocarpin in scharf davon unterschiedenen langen Nadeln. Zur Trennung beider Verbindungen dient kalter Schwefelkohlenstoff, welcher Homopterocarpin aufnimmt, das Pterocarpin dagegen beinahe vollständig zurücklässt.

Das Pterocarpin, $C^{10}H^{8}O^{3}$, ist stark linksdrehend, farblos, unlöslich in Wasser und kaltem Weingeist, löslich in heissem Weingeist und Chloroform,

aus welch letzterem es in prächtigen klinorhombischen Säulen krystallisirt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat verbreitet es einen Cumaringeruch und in Salpetersäure löst es sich mit grüner Farbe.

Das Homopterocarpin, $C^{12}H^{12}O^{3}$, löst sich in Aether, Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff und heissem Weingeist, ist farblos, gleichfalls linksdrehend, wenngleich nicht so stark wie das vorhergehende. Durch schmelzendes Kalihydrat wird es in Kohlensäure und Phloroglucin zersetzt. Dieses, sowie die beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr entstehenden Producte lassen glauben, dass das Ptero- und Homopterocarpin ein mehratomiges Phenol und mehrere Methylgruppen enthalten. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 154.*)

Quercin ist ein neues Kohlehydrat benannt worden, welches Vincent und Delachanal neben Quercit in den Eicheln gefunden haben und rein gewannen, indem nach Abscheidung des auskrystallisirten Quercits die syrupartige Mutterlauge durch Zusatz von Schwefelsäure und Weingeist von den darin in grosser Menge vorhandenen Salzen und durch weitere Krystallisationen von noch vorhanden gewesenem und nunmehr wieder krystallisationsfähigem Quercit befreit wurde. Die letzten durch Einengen bei niederer Temperatur erzielten Krystallisationen zeigten eine kleine Menge von Krystallen, welche von denen des Quercits sehr verschieden waren und sich als durchscheinende hexagonale Säulen darstellten, die an der Luft rasch verwitterten und damit matt wurden. Dieses Quercin schmilzt bei 340° ohne jede Veränderung, bräunt sich aber bei höherer Temperatur und zeigt weiterhin alle Charaktere der Caramelbildung. Zur Lösung bedarf es etwa 60 Theile kaltes, weniger kochendes Wasser, und ist unlöslich in kochendem Weingeist. Das Quercin ist optisch inactiv. Die Behandlung mit Essigsäureanhydrid liefert ein Hexacetylderivat, dessen Zusammensetzung für Quercin zu der Formel $C^{6}H^{6}(HO)^{6}$ führt. Das Quercin ist weder gährungsfähig, noch reducirt es Fehling'sche Lösung, noch färbt es sich beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, reducirt aber ammoniakalische Silberlösung. Von dem ähnlichen Inosit unterscheidet sich das Quercin durch seinen viel höheren Schmelzpunkt, durch Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 181.*) Dr. *G. V.*

Ueber **Cryptocarya australis** berichtet Bancroft: Die Rinde dieser in Australien gemeinen Laurinee hat einen bitteren Geschmack, welcher von einem Alkaloïd herrührt, das in sternförmig gelagerten nadelförmigen Krystallen erhalten wird. Die innerliche Anwendung dieses Products bei warmblütigen Thieren bewirkte zunächst Athembeschwerden, dann Ohnmacht, endlich den Tod. Bei Amphibien wurde auch die giftige Wirkung beobachtet.

Daphnandra repandula, derselben Familie angehörend, wurde von Bancroft auch physiologisch untersucht. Die nach innen gelbe Farbe der Rinde wurde bei Luftzutritt schwarz, um beim Trocknen wieder in Gelb überzugehen. Infusa aus der bitterschmeckenden Rinde waren gelb und zeigten sich selbst bei längerem Aufbewahren frei von mikroskopischen Organismen. Das aus der Rinde hergestellte Extract zeigte fast keinen Gehalt an Gummi oder Harz, dagegen viele Alkaloïde. Das Extract ist sehr giftig, indem 0,06 g zur Tödtung eines Frosches ausreichten. Warmblütler erforderten zur Tödtung die zehnfache Dosis als Einzelgabe. Die Alkaloïde sind in reinem Zustande farblos krystallinisch. Von diesen kann das Wirksamste durch seine Löslichkeit in Wasser getrennt werden. Die giftigen Eigenschaften dieses Alkaloïds beruhen auf seiner Beeinflussung der Herzthätigkeit. Als Gegengift des Strychnins ist es anwendbar. Bei Fischen, Mollusken und Infusorien angewandt, soll es sehr energisch wirken und nach Bancroft zur Conservirung von Fleisch sich als brauchbar erwiesen haben. (*Pharm. Journ. Trans. Oct. I, p. 278.*)

Wasserstoffamalgam. — Bei der Gewinnung des Goldes aus seinen Erzen war bisher das Quecksilberamalgamationsverfahren gebräuchlich, welches

bekanntlich auf der Fähigkeit des Quecksilbers, das Gold zu amalgamiren, beruhte. Bei vielen goldhaltigen Erzen ist das Edelmetall häufig von Schichten von Schwefel, Eisenoxyd, Arsen, Antimon oder Zink eingeschlossen und daher für das flüssige Quecksilber unzugänglich. Das auf solche Weise in seiner Action behinderte Quecksilber, welches alsdann durch Oxydation mehlig wird, hüttenmännisch deshalb „krank" genannt, wird mit den Verunreinigungen weggeführt, worauf eine neue Menge Quecksilbers auf die das Gold umschliessende Schicht wiederum vergeblich zur Einwirkung gelangt. Hierdurch wird ein fortgesetzter Verlust an Quecksilber herbeigeführt, andererseits gehen grosse Mengen reinen Goldes (ca. 40 Proc.) verloren. M. Molly ermittelte ein Verfahren, wodurch diese Verluste vermieden werden. Der in Anwendung kommende Apparat besteht aus einer flachen Schale, welche das Quecksilber enthält. In der Mitte dieser Schale ist ein Gefäss mit Natriumsulfatlösung befestigt, in welcher ein Bleicylinder steht. Wird nun der Bleicylinder mit dem positiven und das Quecksilber mit dem negativen Pole einer elektrischen Batterie verbunden, so erfolgt die Elektrolyse der Na^2SO^4lösung und Wasserstoff entweicht an der Oberfläche des Quecksilbers. Ein Theil dieses nascirenden Wasserstoffs bildet mit dem Quecksilber ein Amalgam, welches eine spätere Oxydation verhindert. Werden die fein verriebenen Golderze mittelst rotirender Scheiben in beständiger Berührung mit dem Wasserstoff-Quecksilberamalgam gehalten, so wird der ganze Gehalt an Gold von Letzterem aufgenommen. (*Pharm. Journ. Trans. Oct. I. 87, p. 282.*)

Nachweis von Curcuma in pulverisirten Drogen. — Eine Prise des zu untersuchenden Pulvers bringe man auf ein Stück Fliesspapier und träufle Aether darauf. Nach dem Verdunsten des Aethers wird bei Gegenwart von Curcuma auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge eine rothe, später braun werdende Färbung entstehen, welche durch Säuren wieder verschwindet. (*Drugg. Bulletin Spt. 87, p. 185.*)

Allgemeines Antidotum in Vergiftungsfällen, wo die Ursache nicht zu ermitteln, ist eine Mischung von gleichen Theilen Magnesiumoxyd, pulverisirter Kohle und Ferrihydroxyd mit einer mässigen Menge Wassers. (*Drugg. Bulletin Spt. 87, p. 184.*)

Drumin. — Dieses angebliche Alkaloïd stellt nach Tenner (Pharm. Journ.) ein fast weisses, geruch- und geschmackloses Pulver dar, welches unter dem Mikroskop octaëdrische Krystalle zeigte. Gegen feuchtes Lackmuspapier verhält es sich indifferent. Es ist unlöslich in Wasser, verdünnter Essigsäure, Alkohol, Aether und Chloroform, löslich in verdünnter Salzsäure; aus dieser Lösung wird es durch Ammoniak im Ueberschuss gefällt. Die salzsaure Lösung bleibt unverändert auf Zusatz von Quecksilberjodidjodkalium oder Phosphormolybdänsäure. Auf Platin schwach geglüht, wird nur eine geringe Schwärzung bemerkbar; nach stärkerem Glühen wurde ein bläulichgrauer, in Salzsäure unter Aufbrausen löslicher Rückstand erhalten, der in seinen Eigenschaften und seinem Verhalten sich als Calciumcarbonat erwies. Stickstoff konnte selbst in Spuren nicht nachgewiesen werden. Ferner zeigte sich der neue Körper gegen alle Alkaloïdreagentien indifferent. Bei 100° C. getrocknet, verlor das Drumin 4,9 Gewichtsprocente. 0,379 g der trocknen Substanz in einem Platintiegel geglüht, hinterliessen 0,232 g = 60 Procent. Demgemäss ist Tenner wohl mit Recht der Ansicht, dass das sogenannte Drumin zum weitaus grössten Theil aus Calciumoxalat bestehe. (*Drugg. Circ. Chem. Gazette Aug. 87, pag. 177.*) *B.*

Mikroorganismen im Pflanzenkörper vorauszusetzen, hat eine um so grössere Berechtigung, wenn der Boden, auf welchem die betreffenden Vegetabilien gewachsen sind, mit einem Materiale gedüngt worden, welches von Mikroben wimmelt, wie dieses hauptsächlich für die auf die Rieselfelder gelangenden Kanalflüssigkeiten grosser Städte zutrifft. Galippe hat nun in

dieser Richtung Versuche angestellt, indem er eine Reihe von Küchengewächsen, welche auf solchen Rieselfeldern in der Nähe von Paris gebaut worden waren, auf ihren etwaigen Gehalt an Mikroorganismen dadurch untersuchte, dass er dieselben in eine Anzahl verschiedener Nährflüssigkeiten brachte. Natürlich wurden die Aussenflächen der betreffenden Gemüsepflanzen durch Ankohlenlassen über der Gasflamme sorgfältig sterilisirt und ebenso die Nährflüssigkeiten in entsprechender Weise keimfrei gemacht. Traten also in letzteren nach dem Einbringen von Schnitten jener Gewächse Bacterien auf, so konnten solche nur aus dem Gewebe der benutzten Pflanzen stammen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen berechtigen zu dem Schlusse, dass die im Boden vorhandenen Mikroorganismen in die Gewebe der darauf wachsenden Vegetabilien eindringen können und zwar in einer Menge, welche mit dem Reichthum des Düngermateriales an solchen Organismen wechselt. Dieses Eindringen erstreckt sich auch auf pathogene Keime. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 289.*)

Die Spiritusrectification, wie sie in Verbindung mit der Spiritusdestillation mittelst der sogenannten Dephlegmatoren durch die Grossbrennereien ausgeführt wird, begegnet insofern einem Hinderniss, als einzelne unangenehme Begleiter des Alkohols, vorab Aldehyd, nicht vollständig entfernt werden können und einen gewissen unangenehmen Geruch und Geschmack des Endproductes verschulden. Zwar konnte man durch den für die Rectification seither empfohlenen Zusatz von Kali, Natron oder Kalk den Aldehyd beseitigen, allein es entstanden dafür bei dieser Behandlung die so lästigen, mit dem Alkohol übergehenden scharfen Acrylverbindungen, und gab man dem sauren Rohsprit Chlorkalk zu, so tauschte man gegen den Aldehyd gleichfalls scharfe gechlorte Producte ein. Nun empfiehlt Godefroy, den Rohsprit durch einen geringen Zusatz von Kalkmilch, 60 — 75 g auf 100 Liter, schwach alkalisch zu machen und dann eine kleine Menge Chlorkalk vor der Rectification zuzusetzen. Dadurch sollen die Aldehyde zu Producten oxydirt werden, deren Siedepunkt viel höher liegt, als der des Alkohols, so dass sie nun letzteren bei der Rectification nicht begleiten. Uebrigens scheint doch auch dieses Verfahren insofern einen Haken zu haben, als dem so gereinigten Weingeist ein eigenthümlich süsslicher, den Branntweintrinkern nicht angenehmen Geruch anhaften soll. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 273.*)

Grubengasexplosionen haben schon Tausenden von Arbeitern in Kohlenzechen das Leben gekostet und doch war man, wie es scheint, bisher noch völlig im Unklaren über die Art des Todes, welchen die Aermsten gefunden, insofern, als man, abgesehen von den durch die Explosion selbst verursachten Brandwunden, an einen Erstickungstod in Folge von Sauerstoffmangel dachte. Zwar musste es auffallen, dass die Opfer solcher schlagenden Wetter, auch wenn sie keinerlei Verbrennungen zeigten, doch an der Stelle entseelt gefunden wurden, wo sie gearbeitet hatten, der Tod also offenbar ein ganz plötzlicher, nicht durch allmählichen Sauerstoffverbrauch bedingter gewesen sein musste, und man hatte ferner wiederholt neben solchen entseelt daliegenden Arbeitern die Grubenlampen brennend angetroffen, so dass also von einem Sauerstoffmangel keine Rede sein konnte, allein erst in jüngster Zeit ist von Riembault erst vermuthet und dann auch bewiesen worden, dass eine Kohlenoxydvergiftung in solchen Fällen dem Leben ein jähes Ende bereitet. Die in jüngster Zeit nach solchen Explosionen den Gruben entnommene Luft zeigte stets im Minimum noch 16 Procent Sauerstoff, dagegen bis gegen 3 Procent Kohlenoxydgehalt. Sodann wurde das Blut der herausgeschafften Opfer spectroskopisch und mikroskopisch untersucht, wobei sich die charakteristischen Formveränderungen der rothen Blutkörperchen, so wie die für das Kohlenoxydhämoglobin bezeichnenden, durch Behandlung mit Reductionsmitteln nicht verschwindenden Absorptionsstreifen darboten. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 259.*)

Die Bildung des Natronsalpeters, dessen gewaltige, im Westen von Südamerika befindliche Lager eine so ausserordentliche Wichtigkeit für Industrie und Landwirthschaft gewonnen haben, ist nach Untersuchungen von Muntz unzweifelhaft auf die Thätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführen, worüber schon früher berichtet wurde. Diese Forschungen wurden gemeinsam mit Marcano fortgesetzt. Dass jene Mikroorganismen, kurzweg als Salpeterferment bezeichnet, unter geeigneten Bedingungen den Stickstoff organischer Substanzen zu Salpetersäure zu oxydiren vermögen, steht fest. Dass sie ihre Thätigkeit auch bei Gegenwart von Seesalz fortsetzen, wurde jetzt nachgewiesen. Wurde durch eine der in jenen Gegenden so häufigen Bodenschwankungen ein grosses Guanolager vom Meerwasser bedeckt und gleichzeitig oder durch einen rasch nachfolgenden Erdstoss die Verbindung mit dem Meere aufgehoben, so mussten beim Verdunsten und allmählichen Austrocknen eines solchen Salzsees in der angedeuteten Weise Nitrate entstehen. Dass diese Oxydation erst nach dem Einbrechen von Seewasser stattgefunden haben muss, wird durch die Anwesenheit von Bromaten und Jodaten in jenen Salpeterlagern bewiesen, denn es wurde experimentell festgestellt, dass jenes Salpeterferment auch Bromide und Jodide oxydirt. Ebenso zeigte sich, dass beim Verdunsten einer Lösung von Calciumnitrat und Chlornatrium Wechselzersetzung eintritt. Da sich aber Chlorcalcium in jenen Lagern nicht findet, so muss angenommen werden, dass es nach dem Absatz der schwerer löslichen Salze mit der Mutterlauge versunken oder abgeflossen ist. (*Ann. de Chim. p. Journ. Pharm. Chim. T. XVI, p. 267.*)

Salzsaures Eisenchlorid, $Fe^2Cl^6 \cdot 2HCl \cdot 4H^2O$, hat Sabatier in Form rectangulärer, durchscheinender, gelbbrauner, sehr zerfliesslicher Krystallblättchen erhalten, indem er die Krystalle von Eisenchlorid mit gasförmigem Chlorwasserstoff sättigte und die dabei entstehende grünlichgelbe Flüssigkeit stark abkühlte, oder indem er bei gewöhnlicher Temperatur eine Mischung von krystallisirtem und wasserfreiem Eisenchlorid mit jenem Salzsäuregas sättigte. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 272.*)

Die Analyse einer Punctionsflüssigkeit kann mitunter für den Kliniker von hoher diagnostischer Bedeutung sein. In einem derartigen Falle handelte es sich darum, festzustellen, ob eine solche Flüssigkeit, welche ganz das Aussehen von Chylus zeigte, in der That solcher, oder nicht vielleicht ascitischen Ursprungs sei. Macquaire, welchem die betreffende chemische Untersuchung übertragen war, ermittelte zuerst den Gehalt von normalem Chylus, so wie einer Anzahl unzweifelhaft ascitischer Flüssigkeiten an Albuminkörpern, Fett, Extractivstoffen u. s. w., um das Ergebniss mit den Bestandtheilen des Untersuchungsobjectes zu vergleichen. Er fand in letzterem

Wasser	97,258
Albumin	1.325
Fett	0.370
Extractivstoffe . .	0,193
Salze	0.167.

Auf Grund dieser Zusammensetzung im Allgemeinen und der völligen Abwesenheit von Peptonen und reducirendem Zucker, sowie endlich des schwachen Gehaltes an festen Stoffen und mineralischen Bestandtheilen musste die Flüssigkeit als eine ascitische erkannt werden. Chylus enthält an Fett, Eiweiss und Salzen in der Regel die dreifache Menge. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 253.*)

Den innerlichen Gebrauch von Schwefelwasserstoff empfiehlt Battesti bei chronischer Bronchitis und Asthma. Er fand, dass sich ein grosser Unterschied in der Wirkung zeigte, je nachdem einfaches oder gleichzeitig mit Kohlensäure geschwängertes Schwefelwasser zur Verwendung gelangte und zwar war in letzterem Falle der Erfolg ein namhafterer. Es hängt dieses

mit einer Zersetzung der vorhandenen Schwefelmetalle durch die Kohlensäure, sowie mit der Thatsache zusammen, dass im Magen alle von aussen her stammenden Gase absorbirt und durch die Lungen wieder ausgeschieden werden, weshalb so der Schwefelwasserstoff in die ausgiebigste und innigste Berührung mit den erkrankten Athemwerkzeugen gelangt. Battesti ging, auf diesen Erfahrungen fussend, einen Schritt weiter und ersetzte die natürlichen Schwefelwasser durch eine Lösung von 1 g Schwefelnatrium in 500 g Wasser, um so genau die zur Wirkung gelangende Schwefelwasserstoffmenge bestimmen zu können. Ein Kaffeelöffel von dieser Lösung enthält ungefähr 0,01 g Natriummonosulfid, welche Menge schon durch 3 ccm Kohlensäure vollkommen zersetzt wird. Wenn daher unmittelbar nach der durch irgend ein Corrigens wohlschmeckend gemachten Schwefelnatriumlösung auf jeden Kaffeelöffel voll ein Esslöffel voll Potio Riveri oder ein Glas Selterser Wasser genommen wird, so kommt aller vorhandener Schwefel als Schwefelwasserstoff zur Entwickelung, Absorption und Wirkung, während alle etwaigen unangenehmen Nebenwirkungen ausbleiben. (*Journ. de conn. méd. p. Journ. Pharm. 1887, T. XVI, p. 301.*)

Eine Wirkung fetter Oele auf polarisirtes Licht wurde, abgesehen vom Ricinusöl, wo sie längst bekannt war, bisher verneint. Nun lassen aber neuere Untersuchungen von Bishop die Sache doch etwas anders erscheinen, da hiernach eben doch noch manche andere Oele ein sehr ausgesprochenes Ablenkungsvermögen zeigen. Es wurden im Laurent'schen Polarisationsapparat mit dem 20 cm-Rohr bei 15° die folgenden Ablenkungen festgestellt:

Mandelöl — 0,7°, Erdmandelöl — 0,4°, Repsöl — 2,1°, Japanreps — 1,6°, Leinöl — 0,3°, Nussöl — 0,3°, Olivenöl + 0,6°, Mohnöl 0°, Sesamöl, je nach Alter, Provenienz und der beim Pressen verwendeten Temperatur + 3,1° bis + 9°, in dem Sinne, dass ältere und kaltgepresste Sorten weniger ablenkten, als jüngere und warm gepresste.

Die Kenntniss dieser Verhältnisse entbehrt nicht des praktischen Vortheils, denn wie sich aus obigen Zahlen ergiebt, wird sich jede Beimischung von Repsöl und noch mehr von Sesamöl zu dem gegen polarisirtes Licht nahezu indifferenten Olivenöl alsbald durch eine Ablenkung, dort nach links, hier nach rechts verrathen, wenn die zugemischten fremden Oele irgend einen erheblichen Procentsatz ausmachen, und letzteres wird ja aus naheliegenden Gründen stets der Fall sein, wenn es sich um wirkliche Fälschungsabsichten handelt. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 300.*)

Die giftige Wirkung des Harns ist eine experimentell festgestellte Thatsache. Das über der Ursache dieser Giftigkeit noch schwebende Dunkel versuchte Charrin aufzuhellen. Ist ihm das auch nicht vollständig gelungen, so brachten seine Arbeiten doch nach mancher Seite hin Klarheit. Es wurde ausser Zweifel gestellt, dass weder die flüchtigen oder riechenden Stoffe im Harn, noch Harnstoff oder Harnsäure die Ursache der verhältnissmässig bedeutenden Giftigkeit des Harns sein können. Andererseits wurde gefunden, dass mehrere giftige Substanzen in letzterem vorhanden sind, von denen die einen in Alkohol löslich, die anderen darin unlöslich sind. Zeigt auch der physiologische Versuch durch die eintretenden schweren Vergiftungserscheinungen auf das Unzweifelhafteste die Anwesenheit toxischer Stoffe, so vermag man gleichwohl deren chemische Natur nicht genau zu definiren. Soviel jedoch steht fest, dass gewisse, nicht näher bekannte Kalisalze unter denselben eine hervorragende Rolle spielen. Auch über die Entstehung der giftigen Harnbestandtheile ist wenigstens Allgemeines ermittelt worden. Man weiss, dass es sich theilweise um Producte der Desassimilation, um Ernährungsabfälle handelt, welche um so giftiger wirken, je unvollständiger sie oxydirt sind. Sodann liefern die Nahrungsmittel Bausteine für diese Giftstoffe, so in den Kalisalzen. Der Harn nur mit Milch genährter Kaninchen ist nur wenig giftig. Die Gallensecretion ist bei jener Gift-

erzeugung wesentlich betheiligt, daher der Harn Gelbsüchtiger sehr toxisch. Endlich sind die Gährungsvorgänge im Darm von grossem Einfluss, denn werden sie durch intestinale Antisepsis herabgesetzt, so sinkt damit auch die Giftigkeit des Harns. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p, 241.*)

Zuckernachweis im Harn ist eine Art von stehender Rubrik in den medicinischen und pharmaceutischen Fachblättern geworden, ein sicheres Zeichen, dass eine allen Anforderungen entsprechende Methode noch nicht bekannt ist. Marson empfiehlt nun eine neue, welche sich auf die Färbung von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat unter dem reducirenden Einfluss des Traubenzuckers gründet. In 8 ccm Harn löst man 0,1 g Ferrosulfat, setzt 0,25 g Aetzkali zu und kocht während einiger Minuten. Ist ein Harn stark zuckerhaltig, so zeigt der Niederschlag von Eisenoxyd eine dunkelgrüne, nach und nach in Schwarz übergehende Färbung, während nach dem Absetzen die überstehende Flüssigkeit je nach der vorhandenen Zuckermenge rothbraun bis schwarz erscheint. Befindet sich im Harn weniger als ein halbes Procent Zucker, so bleibt der Niederschlag dunkelgrün und die Flüssigkeit ist nur schwach gefärbt.

Auch bei dieser Probe ist eine vorherige Abscheidung etwa vorhandenen Eiweisses durch Erhitzen und Filtration zu empfehlen. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 306.*)

Eine Harnstoffbestimmung neuer Art empfehlen Cazeneuve und Hugounenq. Dieselbe fusst auf der Thatsache, dass Amide bei Gegenwart von Wasser genügend hoch erhitzt unter Wasseraufnahme das entsprechende Ammoniaksalz liefern, Harnstoff also Ammoniumcarbonat. Die Genannten verwenden nun einen Apparat, welcher gestattet, eine bestimmte Menge, etwa 10 ccm Harn oder einer anderen Harnstoff enthaltenden Körperflüssigkeit, in einem fest verschraubbaren platinirten Kupfercylinder mittelst eines Oelbades von constanter Temperatur eine halbe Stunde lang auf 180° zu erhitzen. Nach dem Erkalten wird der angeschraubte Deckel entfernt, der Inhalt des Cylinderchens in ein Becherglas gebracht und sein Gehalt an Ammoniumcarbonat durch Zusatz eines gemessenen Ueberschusses von Schwefelsäure und Rücktitriren mit Normalalkali bestimmt.

Wenngleich sich dieser Methode gegenüber das Bedenken aufdrängt, dass andere im Harn vorhandene stickstoffhaltige Körper, wie Leucin, Tyrosin, Peptone, Harnsäure, Hippursäure, Xanthin bei der angedeuteten Procedur gleichfalls Ammoniak liefern könnten, oder das zwischen dem gebildeten Ammoniumcarbonat und den Sulfaten, Phosphaten und Chloriden des Harns störende Wechselzersetzungen stattfinden könnten, so hat doch der Versuch gezeigt, dass dem nicht so ist, denn in letzterer Hinsicht würde ja doch unter allen Umständen eine dem Ammoniak äquivalente und bei der späteren Titration gleichwerthige Menge eines anderen Alkalis frei werden oder als Carbonat auftreten müssen, und in ersterer Beziehung fand sich, dass allein das nur spurweise vorhandene Kreatinin Ammon in irrelevanter Menge lieferte. Dunkler Harn wird erst mit Thierkohle entfärbt, welche ihm keinen Harnstoff entzieht. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 248.*)

Die Harnstoffausscheidung unter dem Einfluss der Milchdiät ist von Chibret studirt worden. Er untersuchte in der gewöhnlichen Weise mit Natriumhypobromit täglich den Harn von zwei Personen, welche während zweier Monate der bezeichneten Diät unterworfen wurden. Ersetzte die Milch jede andere Nahrung, so stieg die Gesammtharnstoffproduction um volle 60 Procent, um 35 Procent dagegen, wenn nur eine Hälfte der Nahrung aus Milch bestand. Dabei war es ganz gleichgültig, ob das dieser veränderten Diät unterworfene Individuum unter deren Einfluss an Körpergewicht zu- oder abnahm, denn die beiden Versuchspersonen verhielten sich hierin ganz entgegengesetzt.

Diese beträchtliche Vermehrung der Harnstofferzeugung durch Milchdiät ist in hohem Grade geeignet, die Aufmerksamkeit des Arztes und des Phy-

siologen in Anspruch zu nehmen. Obgleich die günstige Wirkung der Milchdiät bei allen jenen auf falscher Säftemischung beruhenden Krankheiten, als deren Typus die Albuminurie erscheint, erwiesen und bekannt ist, so war doch bislang die Kenntniss der Art jener Wirkung den Aerzten noch fremd. Jetzt darf der Physiologe annehmen, dass die Milch die Zusammensetzung des Blutalbumins wesentlich verändert, indem sie die Menge der im Blute vorhandenen, unvollständig oxydirten, verbrauchten Stoffe vermindert. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 275.*) Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwasser von Robert Bunsen, mit einer lithographirten Tafel und sechs Tabellen. Zweite Auflage. Heidelberg. Carl Winter's Universitätsbuchhandlung. 1887. Preis 2 Mark.

Dieses kleine Werk stellt einen besonderen Abdruck der beiden einschlägigen Arbeiten des berühmten Verfassers aus den „Annalen der Oenologie" und bezw. aus der „Zeitschrift für analytische Chemie" dar. Die Aschenanalyse wird auf 8 Seiten an der Hand eines speciellen Falles dargelegt, während die Mineralwasseranalyse einschliesslich aller Vorbereitungsarbeiten, sowie der Berechnung der analytischen Resultate eingehend behandelt wird. Verf. erläutert zunächst die Arbeiten, welche an der Mineralquelle selbst vorzunehmen sind, z. B. die Bestimmung von H^2S, SO^2, freier CO^2, N etc., die Füllung der Flaschen mit Mineralwasser u. s. w. Sodann geht er zur Ausführung der Analyse über, welche mit dem Abdampfungsrückstande des Wassers vorgenommen. Es werden durch Verdampfen einer hinreichenden, gewogenen Menge Wasser etwa 3 g Abdampfungsrückstand hergestellt, dieser wird durch Ausziehen mit kaltem destillirten Wasser in einen löslichen und einen unlöslichen Theil getrennt, deren Untersuchung dann speciell vorgeführt wird. Die ganze Beschreibung ist derart instructiv gehalten, dass jedem Fachmanne das Arbeiten nach dieser Anleitung leicht werden muss. Diesem speciellen Theile folgt die Berechnung der Analysen, während als Anhang ein Verzeichniss der an die Quelle zu transportirenden Gegenstände, die angewandten Aequivalentzahlen und die in der Berechnung vorkommenden Logarithmen aufgeführt werden. Den Schluss bilden tabellarische Zusammenstellungen der Zusammensetzung von 38 nach dieser Methode untersuchten Mineralwässern. Die Anleitung sei bestens empfehlen.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Die Analyse des Wassers. Nach eigenen Erfahrungen bearbeitet von Dr. G. A. Ziegeler. Mit 32 in den Text gedruckten Abbildungen. Stuttgart. Verlag von Ferdinand Enke. 1887. Preis 3 Mark.

Gestützt auf langjährige Erfahrungen auf dem Gebiete der Wasseranalyse giebt Verf. in vorliegendem etwa 120 Seiten gross Octav umfassendem Buche einen Leitfaden, der möglichst alles berücksichtigen soll, was bei der Untersuchung von Wasser vorkommt, so dass der Arbeiter nicht genöthigt ist, in den verschiedensten Werken nachzuschlagen, und der zudem nur auf solche Untersuchungsmethoden hinweist, die sich in der analytischen Praxis bewährt haben.

Im ersten Abschnitte des Werkes bespricht Verfasser 41 bei der Untersuchung des Wassers nöthige Reagentien, ihre Prüfung auf Reinheit, ihre Anwendung und eventuell auch ihre Darstellung, um sodann im zweiten Abschnitte die chemische Untersuchung des Wassers zu behandeln. Dieselbe

erstreckt sich, neben der physikalischen Prüfung auf Farbe, Geruch und Geschmack, auf den Nachweis und die quantitative Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure, des Abdampf- und Glührückstandes, der organischen Substanzen, von Ammoniak, salpetriger und Salpetersäure, von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Brom, Jod und Kieselsäure, ferner von Aluminium, Eisen, Mangan, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium. Daran schliesst sich der qualitative Nachweis und die Bestimmung des als Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkali vorhandenen Schwefels, des durch bleierne Leitungsröhren etwa hineingerathenen Bleies und die Bestimmung der im Wasser vorhandenen atmosphärischen Luft. Nach den vom Verfasser gewählten Untersuchungsmethoden wird auch der minder geübte Analytiker sich leicht zu helfen wissen. Der dritte und vierte Abschnitt von Ziegeler's Anleitung sind der bacteriologischen Untersuchung des Wassers nach den Vorschriften des Reichsgesundheitsamtes und der mikroskopischen Prüfung des Bodensatzes gewidmet, welche letztere durch eine Anzahl von, wenn auch nicht gerade vorzüglichen, so doch völlig genügenden Zeichnungen erläutert ist. Der fünfte und letzte Theil behandelt die Beurtheilung des Wassers, je nachdem, ob dasselbe als Trinkwasser, zu gewerblichen Zwecken, zum Speisen von Dampfkesseln oder zu häuslichen Zwecken, speciell zum Kochen und Waschen, Verwendung finden soll.

Zum Schluss möge auf einige Kleinigkeiten hingewiesen werden, die der Verfasser bei einer zweiten Auflage beseitigen könnte. Die Ammoniumverbindungen sind nach veralteter Methode mit Am geschrieben z. B. $AmCl$ statt NH^4Cl, $AmNO^3$ statt NH^4NO^3 etc., was man nirgends mehr sieht. Noch unpraktischer ist die Schreibart: $feCl^6$, K^2mnO^8, alO^3 und ähnliche mehr, wo der Verfasser also Doppelatome dadurch anzeigt, dass er das Atomsymbol mit kleinem Druck wiedergeben lässt. Ausserdem ist diese Bezeichnungsweise nicht einmal consequent durchgeführt; denn nebenbei werden auch die Formeln Al^2O^3, $Al^2H^6O^6$ etc. gebraucht. Unzulässig ist es auch, wenn, wie Seite 59 geschehen, neben Eisenoxydulcarbonat $FeCO^3$ Eisenoxyd als FeO^3 bezeichnet wird. Dem Baryumacetate wird die Formel $C^2H^2BaO^4$ beigelegt statt $Ba(C^2H^3O^2)^2$, wozu noch einige ähnliche Flüchtigkeitsfehler und veraltete Schreibformen, die jedoch den Werth des Werkes als praktischen und zuverlässigen Leitfadens bei Wasseruntersuchungen nicht beeinflussen.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Abriss der chemischen Technologie mit besonderer Rücksicht auf Statistik und Preisverhältnisse. Von Dr. Ch. Heinzerling, Docent am Polytechnikum in Zürich. Verlag von Theodor Fischer. Cassel u. Berlin 1887. Preis der Lieferung: 2 Mark.

Von Heinzerling's chemischer Technologie, derer schon mehrmals im Archiv gedacht wurde und die in ungemein schneller Folge erscheint, sind die 6. und 7. Lieferung zur Ausgabe gelangt.

Dieselben berichten sehr eingehend über Ammoniak und Ammoniaksalze und im Anschlusse hieran über die Düngerfabrikation, alles unterstützt durch eine Reihe der werthvollsten statistischen Angaben. In der Kürze werden sodann Jod, Brom und Borax und Borsäure besprochen, während ein umfangreicheres Kapitel den Explosivstoffen gewidmet ist. Als besonders werthvolle Arbeiten dürften aus den vorliegenden Lieferungen ferner hervorzuheben sein: Kalk-, Cement-, Thonwaaren- und Glaswaarenindustrie.

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Revue der Fortschritte der Naturwissenschaften. Herausgegeben unter Mitwirkung hervorragender Fachgelehrten von der Redaction der Gaea, Dr. Hermann J. Klein, Neue Folge. 7. Bd. 1. Heft. Verlag von Eduard Heinrich Mayer. Leipzig 1887. Preis des Jahrganges 9 Mark.

Von dieser, jährlich in 6 Heften erscheinenden Revue liegt das erste Heft des siebenten Bandes vor, welches über die Fortschritte auf dem Gebiete der Astronomie berichtet. Aus dem Inhalte sei erwähnt, dass nach den neuesten Methoden über die Bestimmung der Temperatur der Sonne noch immer ein Spielraum zwischen 10000 und 100000° bleibt. Also immerhin noch ein sehr beträchtlicher, wenn auch nicht mehr so bedeutend, wie nach den früheren Angaben, welche zwischen einigen Tausend und einigen Millionen Graden schwankten; dagegen muss nach dem zeitigen Stande der einschlägigen Forschungen die Temperatur der Mondoberfläche jedenfalls kleiner als 100° angenommen werden.

Ferner bringt die Revue ein Verzeichniss sämmtlicher Meteoritenfälle mit genau bekannter Fallzeit und eine Reihe von anderen interessanten Mittheilungen.

Geseke. Dr. *Jehn.*

Zeitschrift für die chemische Industrie mit besonderer Berücksichtigung der chemisch-technischen Untersuchungsverfahren. Herausgegeben von Dr. Ferdinand Fischer in Hannover. Verlag von Julius Springer in Berlin.

Von dieser Zeitschrift, welche zum Jahrespreise von 20 Mark in 24 Heften erscheint, liegt Nr. 19 vom 1. October als Probenummer vor. Dieselbe enthält eine Originalarbeit von Paul Schoop über die Herstellung von Safranin und eine grosse Anzahl sehr gut abgefasster Referate über Brennstoffe und Beleuchtungswesen, Feuerungsanlagen, Hüttenwesen, Gährungsgewerbe, Fettindustrie, Technische Untersuchungsverfahren u. s. w. Für den Leserkreis des Archivs liegen die behandelten Gebiete im allgemeinen etwas abseits, so dass ein näheres Eingehen auf den Inhalt nicht angezeigt erscheint.

Geseke. Dr. *Jehn.*

Der Pharmaceutische Kalender für 1888 mit Notizkalender zum täglichen Gebrauch nebst Hulfsmitteln für die pharmaceutische Praxis. Herausgegeben von Dr. H. Böttger und Dr. B. Fischer. Berlin. Verlag von Julius Springer.

Derselbe ist in den letzten Tagen in der allgemein bekannten Einrichtung und Form ausgegeben und kann ich mich darauf beschränken die Bereicherungen anzuführen, die der 17. Jahrgang erfahren.

Unter IX. „Maximaldosen der Arzeneimittel“ — 1. Theil — sind neu aufgenommen: Cocainum hydrochloric., Hypnonum, Kalium osmicum, Paraldehydum, Sparteïnum sulfuricum und Thallinum sulfuricum, unter XVIII. (S. 44) sind die Atomengewichte der Elemente nach Meyer und Seubert als neu zugefügt, unter XIX. die periodische Gesetzmässigkeit der Elemente nach Mendelejeff. In der Tabelle über die Moleculargewichte und die procentische Zusammensetzung der gebräuchlichen chemischen Präparate sind die neueren, wie Agaricinum, Antifebrinum, Antipyrinum, Hypnonum, Jodolum etc. etc. aufgenommen. Neu ist ferner Tabelle XXI. über das Schwanken der specif. Gewichte der bei den Apotheken-Revisionen zu untersuchenden Flüssigkeiten zwischen + 5 bis + 11° C. Ebenso hat Kapitel XXIII. „die äussersten Grenzen der im öffentlichen Verkehr noch zu duldenden Abweichungen der Maasse und Messwerkzeuge, Gewichte und Waagen von der absoluten Richtigkeit“ eine etwas abgeänderte, eingehende Bearbeitung erfahren. Den sich anschliessenden verschiedenen Tabellen ist eine dergl. über das specif. Gew. einer 1 bis 5procent. Lösung von krystallisirtem Magnesiumacetat zugefügt.

Im 2. Theile, dem Pharmaceutischen Jahrbuche, hat Dr. Fischer den vielfach geäusserten Wünschen Rechnung getragen und auch die zur Klasse der pflanzlichen Rohstoffe gehörigen und in den letzten Jahren zur arzeneilichen Verwendung empfohlenen Substanzen einer ähnlichen Bearbeitung

unterzogen, wie er es mit den chemisch charakterisirten Arzeneimitteln gehalten. S. 3 bis 24 finden wir 30 neue alphabetisch nach dem Namen der Rohstoffe geordnete Droguen aufgeführt, deren Abstammung, charakteristische Merkmale, Verwechslung und Verfälschung, soweit solche bekannt, besprochen und über Bestandtheile, die aus dem Rohstoffe dargestellten Präparate und deren Wirkung unter Benutzung der darauf bezüglichen Litteratur berichtet.

S. I bis LIX folgen dann die im Laufe des Jahres (bis 15. September 1887) für das Deutsche Reich, wie für die einzelnen Länder erschienenen, die Apotheker angehenden Gesetze, Verordnungen und Erlasse, eine Aufzählung der verschiedenen Commissionen für die Staats- und Gehülfenprüfung, ein Verzeichniss der derzeitigen Docenten für Naturwissenschaften an den Universitäten etc. und ein dergl. bezüglich der Garnison-Lazarethe im Deutschen Reiche. Der 2. Abschnitt bringt dann in der alten Reihenfolge Verzeichnisse der Apothekenbesitzer, soweit sie bis October bekannt, der Mitglieder des Deutschen Apotheker-Vereins etc., ein alphabetisches Namens- und Ortsregister.

Wenn hier und da bei den Letzteren ein Irrthum unterlaufen sollte, so ist das bei dem derzeitigen schnellen Besitzwechsel verzeihlich, an Bemühungen, solche zu vermeiden, hat es die Redaction nicht fehlen lassen. Verzeichnisse der im letzten Jahre erschienenen pharmaceutischen Litteratur und von Firmen für pharmaceutischen Bedarf bilden den Schluss. Der Kalender hat bisher eine allgemeine Aufnahme in den Apotheken gefunden, er wird sich auch unter den beiden neuen Herausgebern, die ja in pharmaceutischen Kreisen rühmlichst bekannt, sich die Gunst derselben erhalten.

Jena. *Bertram.*

Handbuch der praktischen Pharmacie von Professor Dr. Beckurts und Dr. Hirsch. Verlag von Ferd. Enke, Stuttgart 1887.

Das soeben erfolgte Erscheinen der sechsten Lieferung des oben genannten Werkes zeugt von dem raschen Tempo seiner Weiterführung, welches wesentlich unterstützt wird durch ein weises Maasshalten im Umfange der einzelnen Artikel, wodurch es beispielsweise möglich wurde, in der vorliegenden Lieferung von Butyrum bis Colla piscium etwa 125 Nummern abzuhandeln. Und man könnte nicht sagen, dass deshalb Wesentliches weggelassen oder zu kurz behandelt sei. So mangelt weder bei Butyrum eine Anleitung zur Butteruntersuchung, noch bei Calvaria chlorata eine genaue Erörterung der Werthbestimmungsmethoden, noch bei Carbo animalis eine ausführliche Prüfungsangabe. Unter Cataplasmata sind die allgemein gebräuchlichen derartigen Mischungen ausländischer Pharmakopöen aufgenommen, wie denn überhaupt auch in dieser Lieferung wieder weitgehende Rücksicht auf fremde Dispensatorien genommen ist, was sich u. A. schon aus der Aufnahme der Artikel „Charges", „Charta antasthematica", „Charta arsenicalis", „Charta epispastica", „Chinetum", „Chininum lacticum" ergiebt. Dass neben der Praxis auch die Theorie nicht zu kurz kommt, zeigen die Artikel „Chinolinum" und „Chloroformium". Das Geheimniss, so Vieles und so Gutes in so engem Raume zu bringen, liegt eben in der Kunst der geschickten Auswahl und der knappen, dabei aber doch klaren und ansprechenden Ausdrucksweis.

Heidelberg. *Vulpius.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 23. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 23.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

Ausgegeben den 15. December.

C. Bücherschau.

Anzeigen.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 23. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Ueber die Bestimmung kleiner Cinchonidinmengen im Chininsulfate II.

Von Dr. Louis Schäfer.

Seit dem Erscheinen meines letzten Aufsatzes in diesem Jahrgange des Archivs (Heft 2 pag. 64) ist eine Anzahl von Vorschlägen und Beobachtungen, denselben Gegenstand betreffend, erschienen. In der ausführlichsten Weise verbreiten sich Kerner und Weller in diesem Archive in 3 Abhandlungen (Heft 3, 16, 17) über diesen Gegenstand. Ich will hier nur auf diejenigen Punkte derselben eingehen, welche für die discutirte Sache selbst wesentlich sind.

Die von Kerner und Weller ausgesprochene Ansicht, dass die Bedeutung des Nebenalkaloïdgehaltes des im Handel erhältlichen Chininsulfates übertrieben worden sei, dürfte inzwischen durch die weiteren Untersuchungen eines deutschen Chininsulfates bekannter Marke, welche der unermüdlich an dieser Frage weiterarbeitende de Vrij ausführte,[1] hinfällig geworden sein.

Wenn Kerner und Weller andererseits betonen, dass für sie der Schwerpunkt dieser Frage weniger in der chemischen, als vielmehr in der pharmako-dynamischen Seite derselben liege, so steht dem der sehr richtige Einwand von Vulpius gegenüber, welcher Pharm. Centralhalle Nr. 31 in klarer Weise ausspricht, dass es allen Grundsätzen unsrer heutigen Pharmakopöen widerspreche, wenn Kerner die Reinheit der Arzneimittel nur auf den zur Verbürgung ihrer Wirkung erforderlichen Grad beschränkt wissen will, noch mehr aber die neuerdings unter Prof. Dr. Tappeiner in München durch F. Ehrnthaller angestellten Untersuchungen über die Wirkungen des Cinchonidins, welche zu dem Resultate führten, dass die

1) Vergl. Pharm. Zeitung 1887, Nr. 68.

Erzeugung eines völlig reinen Chininsulfates von eminenter Wichtigkeit sei in Anbetracht der krampferzeugenden Wirkung des Cinchonidins und dass dabei die geringen Mehrkosten des Präparates gar nicht in Betracht kommen können.

Man kann aus all diesem mindestens den Schluss ziehen, dass das Bedürfniss nach einer schärferen Chininprobe, als der der deutschen Pharmakopöe, vorliegt und haben dies auch Kerner und Weller dadurch anerkannt, dass sie sich bestrebten die von Kerner herrührende Ammoniakprobe zu verbessern.

Die verbesserte Ammoniakprobe nun, welche Kerner und Weller Arch. d. Pharm. Heft 16 p. 723 mittheilen, lehnt sich an die Verbesserungsvorschläge an, welche von verschiedener Seite aus, auch von mir (Arch. d. Pharm. 1886, Heft 19 p. 844) gemacht wurden. Sie leidet jedoch an denselben Mängeln, welche ich schon Arch. d. Pharm. 1887, Heft 2 p. 65) hervorhob. Ich will hier auf diejenigen derselben, welche vorwiegend in Betracht kommen, näher eingehen.

1. Einfluss der Doppelsalzbildung von Chinin- und Cinchonidinsulfat auf die Ammoniakprobe.

Ich beschrieb schon Arch. d. Pharm. 1887, Heft 2 p. 66 den grossen Einfluss der Doppelsalzbildung der Sulfate von Chinin und Cinchonidin auf die Trennung dieser beiden Sulfate durch Wasser. Ich führte als Beleg 3 Versuche an, welche ich als Typus einer Reihe von mir angestellter Versuche mittheilte. Diese waren in der Weise angestellt, dass Gemische von chemisch reinem Chinin- und Cinchonidinsulfat derart zur Ammoniakprobe verwendet wurden, dass

1) die bei 100° getrockneten Sulfate in ein Bechergläschen zum Anrühren mit Wasser gebracht wurden unter Beachtung der Vorsichtsmaassregel, dass sich die Sulfate vor dem Anrühren mit Wasser möglichst wenig vermischten,

oder 2) die Sulfate vor dem Trocknen,

oder 3) nach dem Trocknen vor dem Anrühren mit Wasser innig durcheinandergerieben wurden.

Der Effect war, dass der Ammoniakverbrauch bei den Versuchen 1 stets viel grösser war, als der bei 2 und 3. Der der Versuche 3 war der niedrigste, da hier die Mischung vor dem Anrühren mit Wasser die innigste war.

Ich schloss aus diesen Versuchen, dass die Tendenz des Cinchonidinsulfats, in wässrige Lösung überzugehen, überwogen werden kann von der grossen Neigung desselben, mit Chininsulfat zusammen ein Doppelsalz zu bilden.

Kerner und Weller theilen nun Arch. d. Pharm. 1887, Heft 16 p. 735 mit, dass sie bei Wiederholung dieser Versuche andere, ja sogar entgegengesetzte Resultate erhalten hätten.

Da das erwähnte Verhalten der beiden Alkaloïdsalze von fundamentaler Bedeutung für alle Chininproben ist, welche auf die verschiedene Löslichkeit der Sulfate gegründet sind, so theile ich hier einige neue Versuchsreihen mit, welche den oben aufgestellten Satz in klarer Weise bestätigen. Der Ausführungsmodus derselben wurde ein wenig verändert, so dass bei Wiederholung desselben kaum mehr ein Missverständniss entstehen dürfte.

Bei Serie A wurden 1,840 g chemisch reines Chininsulfat und 0,160 g Cinchonidinsulfat auf getrennten Uhrgläsern bei 100° ausgetrocknet. Nach dem Abkühlen wurde zuerst das Chininsulfat mit 20 ccm dest. Wasser in einem kleinen Pulverglase angerührt und erst nachdem das Sulfat gleichmässig mit dem Wasser durchrührt war, das erkaltete Cinchonidinsulfat dazugegeben und ebenfalls durchrührt. Es wurde auf diese Weise jede Berührung der trockenen Sulfate vermieden. Man stellte hierauf die Pröbchen eine halbe Stunde lang unter häufigem Umrühren in Wasser von 18° C., filtrirte durch ein Glaswollbäuschchen ab und titrirte das Filtrat mit Ammoniak von 0,960.

Bei Serie B wurden dieselben Gewichtsmengen der beiden Sulfate nach dem Austrocknen in einem kleinen Achatmörser innig durcheinandergerieben. Es wurde dabei Sorge getragen, dass, um eine recht innige Mischung zu erzielen, das Zusammengeriebene mit einem Federmesser öfters aufgelockert wurde. Das so dargestellte innige Gemisch wurde in gleichmässig aufgelockertem Zustande wie bei Serie A in 20 ccm Wasser gebracht und weiterhin genau wie bei A verfahren.

Ich erhielt den folgenden Ammoniakverbrauch von je 5 ccm der Filtrate:

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
Serie A . . .	ca. 22 ccm	ca. 24 ccm	ca. 20 ccm	ca. 18 ccm	ca. 15 ccm
Serie B . . .	7 ccm	6½ ccm	5 ccm	6¼ ccm	8 ccm

Es ist noch zu bemerken, dass bei Serie A bei einigen Beispielen nur eine momentane Lösung mit den angegebenen Ammoniakmengen erreicht wurde, bei anderen selbst dies nicht. Alle Beispiele dieser Serie ergaben sofort wieder bei den aufgeführten Ammoniakzusätzen eine beträchtliche Ausscheidung von Flocken. Es liess sich unter solchen Umständen der Ammoniakverbrauch nur schätzungsweise angeben, da das rasche oder langsame Zufliessenlassen des Ammoniaks von grossem Einflusse auf die zur völligen Lösung nöthigen Menge ist.

Die mit den angegebenen Mengen von Ammoniak klargelösten Filtrate der Serie B blieben dagegen sämmtlich klar.

Diese Versuche besagen unzweideutig, dass die von mir oben angeführte These über das Verhalten des Cinchonidinsulfates eine nicht zu bezweifelnde ist.

Es giebt allem Anscheine nach dieses bemerkenswerthe Verhalten der beiden Alkaloïdsulfate ein Mittel an die Hand, um Gemische derselben von ganz bestimmter Zusammensetzung herzustellen, welche in ihrem Verhalten mit Doppelsalzen, gewonnen durch Zusammenkrystallisiren, übereinstimmen, indem man die ausgetrockneten Sulfate möglichst innig zusammenreibt.

Es erinnert diese Doppelsalzbildung etwas an die interessanten chemischen Umsetzungen und Verbindungen, welche W. Spring durch Zusammenreiben und Zusammendrücken völlig trockener Salze oder fester Körper erhielt. [1]

Um zu constatiren, ob die nach der obigen Methode dargestellten Dopppelsalze bei Behandlung derselben mit warmem Wasser in der Weise zerfallen, wie dies Kerner und Weller für die Aufstellung ihrer neuen Probe annehmen, stellte ich einige Versuchsreihen unter denselben Digerirungs- und Abkühlungsbedingungen an, wie sie dieselben für diese neue Probe vorschreiben. Und zwar wurde bei Serie C 1,840 g chemisch reines Chininsulfat und 0,160 g Cinchonidinsulfat auf getrennten Uhrgläsern bei 100° ausgetrocknet, sodann genau wie bei Serie A weiter verfahren, mit dem Unterschiede jedoch, dass, nachdem das Cinchonidinsulfat zu dem mit Wasser angerührten Chininsulfate gegeben war, das Pröbchen ½ Stunde lang in ein Wasserbad von 65° C. gestellt wurde — während die-

1) Vergl. Ber. d. deutschen chem. Gesellsch. XVI, 999a: XVI, 728 R.; XVI, 597 R.; XVII, 1218.

ser Zeit wurde häufig kräftig durchgerührt. Man liess sodann 2 Stunden lang bei 15 °C. wieder unter häufigem Rühren abkühlen, filtrirte durch ein Glaswollbäuschchen und titrirte das Filtrat mit Ammoniak.

Bei Serie D wurden dieselben Gewichtsmengen der beiden Sulfate verwendet, doch wurden dabei die beiden Sulfate nach dem Austrocknen, wie für Serie B beschrieben wurde, vor dem Anrühren mit Wasser innig durcheinandergerieben.

Ich erhielt den folgenden Ammoniakverbrauch für je 5 ccm der Filtrate:

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
Serie C	ca. 22 ccm	ca. 18 ccm	ca. 20 ccm	ca. 9 ccm	ca. 8 ccm
Serie D	$6^1/_2$ ccm	$6^1/_2$ ccm	$4^1/_2$ ccm	$5^3/_4$ ccm	$4^3/_4$ ccm

Sämmtliche Beispiele der Serie C ergaben, wie ich bei Serie A beschrieb, entweder gar keine vollständige Lösung mit der angegebenen Menge Ammoniak, oder sie ergaben nur eine momentane Lösung und bald darauf eine starke Abscheidung. Die Lösungen der Beispiele der Serie D blieben klar.

Bei den Versuchen 4 und 5 der Serie C wurde das Cinchonidinsulfat sehr rasch nach dem Chininsulfate in die 20 ccm Wasser hereingerührt. Ich machte daher nochmals 2 Versuchsreihen C_1 und D_1, bei welchen die ausgetrockneten Sulfate 10 Minuten zum Erkalten weggestellt wurden, und bei C_1 das Chininsulfat 1 Minute lang mit dem Wasser angerührt wurde, ehe das Cinchonidinsulfat zugegeben wurde. Bei D_1 wurden die Sulfate 5 Minuten lang trocken zerrieben:

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3	Versuch 4	Versuch 5
Serie C_1 . . .	ca. 16 ccm	ca. 20 ccm	ca. 25 ccm	ca. 19 ccm	ca. 24 ccm
Serie D_1 . . .	$5^1/_4$ ccm	$5^1/_2$ ccm	6 ccm	$5^1/_4$ ccm	$5^1/_2$ ccm

Die Resultate derselben Serie fielen auf diese Weise etwas gleichmässiger aus.

Es ist aus diesen Versuchsreihen ersichtlich, dass die Differenz der Löslichkeit der Sulfate von Chinin und Cinchonidin in Wasser, angesichts der ausserordentlichen Neigung derselben, Doppelsalze zu bilden, nicht zu einer analytischen Scheidung derselben ausreichen

kann und verändert auch, wie aus den Serien C und D hervorgeht, die Verwendung von warmem Wasser hierin sehr wenig. Eine genaue Chininprobe muss entweder eine grössere Löslichkeitsdifferenz der zur Scheidung benutzten Salze, oder eine geringere Neigung derselben, Doppelsalze zu bilden, wie dies beispielsweise bei den Oxalaten der beiden Alkaloïde zutrifft, zur Grundlage haben. —

Ein weiterer hierher gehöriger Uebelstand der neuen Ammoniakprobe von Kerner und Weller ist der, dass die Austrocknung des Sulfates nicht vollständig durchgeführt wird, was auch zu wechselnden Resultaten Veranlassung geben wird.

2. Der Einfluss der Uebersättigung von Chininsulfatlösungen auf die Ammoniakprobe.

Ich machte auf den Einfluss der Uebersättigung für die Ammoniakprobe zuerst Arch. d. Pharm. 1887, Heft 2 p. 65 aufmerksam und verwarf ich aus diesem Grunde die von mir vorgeschlagene Modification dieser Probe (Digerirung des Chininsulfats mit Wasser von 100° C. und Titrirung des abgekühlten Filtrates).

Kerner und Weller bestätigen meine Beobachtung, indem sie zugleich des Näheren mittheilen, dass sie fanden, dass bei dieser Modification der Probe die Uebersättigung der Chininsulfatlösung bei Verwendung von chemisch reinem Chininsulfate erst bei 18stündigem Abkühlen auf den Titer der kalt gesättigten Lösung zurückgehe.

Sie beobachteten ferner, dass bei Anwendung einer Temperatur von 60° C. die Uebersättigung der Lösung von chemisch reinem Chininsulfate rascher und zwar schon in zwei Stunden beseitigt werde.

Sie schliessen daraus, dass die Uebersättigung einer bei 60° C. gesättigten Chininsulfatlösung bei der Abkühlung auf 15° C. regelmässig in 2 Stunden verschwinden müsse. Die Verfasser der neuen Probe übersehen dabei, dass dieselbe doch weniger zur Prüfung eines chemisch reinen Sulfates, als vielmehr eines solchen mit einer gewissen Menge verschiedener Nebenalkaloïde verunreinigten Sulfates dienen soll. Diese in Art und Quantität wechselnden Beimengungen rufen in variirender Weise die Neigung zu Uebersättigungen hervor, so dass bisweilen kleine Ursachen durch Erzeugung

einer langsam verschwindenden Uebersättigung einen grossen Ammoniakverbrauch veranlassen können.

3. Der Absorptionseinfluss von Filtrirmaterialien auf Chinaalkaloïdsalze.

Die thierische wie die vegetabilische Faser besitzt eine gewisse wechselnde Absorptionsfähigkeit für Chinaalkaloïde. Ich theilte Näheres über das Verhalten verschiedener Filtrirmaterialien Pharm. Zeitg. 1887, Nr. 46 mit und will ich hier nur das Verhalten des Filtrirpapiers erwähnen. Die Vergleichung verschiedenartiger Filtrirpapiere gleichen Durchmessers ergab, dass solche bei der Ammoniakprobe eine Differenz bis zu 1 ccm im Ammoniakverbrauch bedingen können.

Ein achtfaches Filter z. B. lieferte bei einer solchen Probe ein Filtrat, welches durch einen Tropfen Ammoniak gar nicht mehr getrübt wurde. Manche Filtrirpapiere geben einen Minderammoniakverbrauch von bis zu 2 ccm gegenüber der Filtration durch die gegen Chinaalkaloïdsalze indifferente Glaswolle.

Bei der Aufstellung einer genauen Chininprobe muss jedenfalls Rücksicht auf dieses Verhalten der Chinaalkaloïdsalze genommen werden.

Fassen wir einige der geschilderten schädlichen Einflüsse auf die Resultate der neuen Ammoniakprobe näher ins Auge, so sehen wir, dass schon der erste so ausserordentlich gross ist, dass der Ammoniakmehrverbrauch, welcher für 8 Proc. Cinchonidinbeimengung 20 ccm betragen müsste, in 2 Fällen nur $^1/_2$ bis $^3/_4$ ccm beträgt, in den andern $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ ccm.

(Vergl. die Resultate der Serien C und D, C_1 und D_1. Der Ammoniakverbrauch für chemisch reines Chininsulfat bei Glaswollfiltration unter denselben Umständen beträgt 4 ccm.)

Der ganze durch 8 Proc. Cinchonidinbeimengung hervorgerufene Ausschlag kann somit schon mehr wie aufgehoben werden durch den letzterwähnten Umstand des Einflusses der Papierfiltration.

Berücksichtigt man den weiteren Umstand, dass die Endreaction der Ammoniakprobe, wenn dieselbe nicht mit grösster Geschicklichkeit ausgeführt wird, stets eine discutirbare ist, so wird man mein Résumé über diese neue Probe wohl würdigen, wenn ich dieselbe

für die Ermittlung genauer oder zuverlässiger Resultate als völlig ungeeignet erkläre.

Die qualitative Oxalatprobe.

Der soeben beschriebene Absorptionseinfluss des Filtrirmaterials bestimmte mich, die Oxalatprobe, welche ich in diesem Archive 1887, Heft 2, p. 68 mittheilte, ein wenig zu modificiren, indem ich an Stelle der Papierfiltration die auf das Filtrat der Oxalatprobe einflusslose Glaswollfiltration setzte und das Lösungsverhältniss etwas abänderte.

Die schon in der Pharm. Zeitg. 1887, Nr. 46 mitgetheilte Probe lautet:

1 g Chininsulfat cryst. (resp. 0,85 g völlig ausgetrocknetes Sulfat) wird in ein kleines tarirtes Kochkölbchen gebracht und in 35 ccm dest. Wasser in der Siedehitze aufgelöst. Hierauf wird eine Lösung von 0,3 g neutralem krystallisirten kohlensauren Kali in 5 ccm dest. Wasser hinzugefügt und der Kolbeninhalt durch Zusatz von dest. Wasser auf 41,3 g gebracht. Man stellt das Kölbchen unter bisweiligem Umschütteln in ein Wasserbad von 20° C., filtrirt nach Verlauf von $^1/_2$ Stunde durch ein Glaswollbäuschchen ab und fügt zu 10 ccm des Filtrates einen Tropfen Natronlauge. Es darf im Verlaufe von einigen Minuten keine Trübung entstehen, falls das untersuchte Sulfat rein war.

1 Proc. Cinchonidinbeimengung kann bei dieser Fassung der Probe eben noch durchgehen. Bei $1^1/_2$ Proc. Cinchonidinbeimengung entsteht sofort eine Trübung. Bei grösseren Beimengungen entsteht ein Niederschlag.

Will man etwa eine Beimengung von $1^1/_2$ Proc. Cinchonidin noch erlauben, so kann man die Probe so abfassen, dass man erst nach einer Stunde durch Glaswolle filtrirt; hierbei giebt sich die Beimengung von 2 Proc. oder mehr Cinchonidin durch eine sofortige Trübung oder einen Niederschlag zu erkennen.

Gegen die grossen Vorzüge der Oxalatprobe: Handlichkeit, rasche Ausführbarkeit, Genauigkeit und Zuverlässigkeit, neben der klaren Endreaction derselben, dürfte der Einwand, welchen Kerner und Weller derselben machten, dass das verwendete Reagens ein „Gift“ sei, wohl verschwinden, umsomehr als jeder Apotheker mit Leichtigkeit die kleine, zu dieser Probe verwendete Chininmenge dadurch wieder nutzbar machen kann, dass er das erhaltene Oxalat

in verdünnter Säure auflöst und die saure Lösung durch Uebersättigen mit Ammoniak in Chinin. purum überführt.

Ich werde in einer weiteren Abhandlung nähere Mittheilungen über die quantitative Bestimmung des Cinchonidins im Chininsulfate bringen.

Die qualitative Prüfung neutraler Chininsalze auf Nebenalkaloïde.

Von Dr. Louis Schäfer.

Die Oxalatprobe eignet sich in demselben Verhältnisse, wie in dem obigen Aufsatze angegeben, zur Prüfung anderer Chininsalze. Sie kann direct auf diejenigen neutralen Chininsalze angewendet werden, deren Löslichkeit in Wasser nicht geringer ist, als wie die von Chininsulfat, also z. B. auf die Prüfung von Chininhydrochlorat, Bromat, Valerianat. Man verwendet dabei die 1 g kryst. Chininsulfat entsprechende moleculare Menge des betreffenden Chininsalzes zur Probe. Also z. B. 0,90 g Chininhydrochlorat oder 1,02 g Bromat, oder 0,97 g Valerianat und verfährt im übrigen genau wie für Chininsulfat angegeben wurde.

Nebenalkaloïdbeimengungen werden in derselben scharfen Weise angezeigt, wie bei der Probe für Sulfat, doch lässt die Oxalatprobe bei solchen Chininsalzen etwas mehr Nebenalkaloïde durch, welche, wie z. B. das baldriansaure Chinin, beim Erhitzen einen Theil ihrer Säure verlieren und alkalisch werden.

Diese directe Anwendbarkeit der Oxalatprobe auf die Prüfung anderer Chininsalze bildet zugleich einen weiteren Vorzug derselben, umsomehr, als bis heute noch keine auch nur annähernd brauchbare Prüfungsmethode für andere Chininsalze bekannt gegeben wurde.

Arbeiten der Pharmakopöe-Commission des deutschen Apotheker-Vereins.

Neue Arzeneimittel.

Antifebrinum. Acetanilid.

Farblose, glänzende Krystallblättchen ohne Geruch, von schwach brennendem Geschmacke, bei 122 bis 123 ^{0} schmelzend, bei 295 ^{0} siedend, angezündet ohne Rückstand verbrennend. Sie lösen sich in

194 Theilen kalten und 18 Theilen siedenden Wassers, in 3,5 Theilen Weingeist, leicht in Aether und Chloroform. Die wässerige Lösung reagirt neutral.

Die heissbereitete wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid geröthet. Mit Kalilauge erhitzt, entwickelt Acetanilid aromatisch riechende Dämpfe.

0,1 g Acetanilid, mit 1 ccm Salzsäure eine Minute gekocht, giebt eine klare Lösung, welche nach Zusatz von 3 ccm Wasser und 1 Tropfen verflüssigter Carbolsäure durch Chlorkalklösung (1 = 10) zwiebelroth getrübt und nach darauffolgender Uebersättigung mit Ammoniak indigblau gefärbt wird.

Die kaltgesättigte wässerige Lösung, mit Eisenchlorid versetzt, darf dessen Färbung nicht verändern.

Adeps Lanae. Wollfett.

Lanolinum.

Das gereinigte, mit Wasser versetzte Fett der Schafwolle. Eine gelblichweisse Masse von dicker Salbenconsistenz, schwachem eigenthümlichem Geruche, gegen 40° schmelzend, unlöslich in Wasser, aber das mehrfache Gewicht desselben aufnehmend, ohne die salbenartige Beschaffenheit zu verlieren. Mit Aether oder Chloroform giebt es trübe Lösungen von neutraler Reaction. Auf dem Wasserbade erhitzt, hinterlässt es eine im geschmolzenen Zustande klare, erkaltet honiggelbe, zähe-salbenartige Masse, welche von Aether und Chloroform leicht gelöst wird, in Weingeist, selbst in heissem absolutem, jedoch nur theilweise löslich ist. Die Chloroformlösung dieses wasserfreien Wollfetts (1 = 50), über Schwefelsäure geschichtet, bildet allmählich eine tiefbraunrothe Zwischenschicht.

Angezündet verbrennt das Wollfett mit leuchtender, stark russender Flamme und hinterlässt beim Glühen eine kaum wahrnehmbare Asche (0,1 — 0,3 Proc.), welche, mit etwas Wasser befeuchtet, rothes Lackmuspapier nicht verändert.

Das Wollfett darf, im Wasserbade erhitzt, nicht mehr als 30 Procent seines Gewichtes verlieren. Mit Natronlauge erwärmt, darf es kein Ammoniak entwickeln. 2 g Wollfett, in 10 ccm Aether gelöst, dürfen durch einen Tropfen Phenolphtaleïnlösung nicht verändert werden, sollen jedoch auf Zusatz von 1 Tropfen Normalkalilösung sich stark roth färben.

Saccharinum. Saccharin.

Weisses, theilweise mikrokrystallinisches Pulver ohne Geruch, von ungemein süssem, auch in Lösungen von 1 : 50000 wahrnehmbarem Geschmacke, beim Erhitzen im Glasrohre unter Braunfärbung und Ausstossung bittermandelartig riechender Dämpfe schmelzend, angezündet bis auf einen unmerklichen Rückstand verbrennend. Es giebt mit 400 Theilen kalten, mit 28 Theilen siedenden Wassers eine sauer reagirende Lösung; auch ist es in 30 Theilen Weingeist, schwierig in Aether löslich. Aetzalkalien nehmen es leicht auf, sich damit sättigend.

Die mit Alkalien neutralisirte, nicht aber die rein wässerige Lösung des Saccharins wird durch Eisenchlorid bräunlichgelb gefällt; der Niederschlag zerlegt sich auf Zusatz von Salzsäure, unter Abscheidung von Saccharin. Mit der mehrfachen Menge Natriumcarbonat erhitzt, verkohlt das Saccharin unter Verbreitung von Benzoldämpfen; der Glührückstand, in Wasser gelöst und nach dem Filtriren mit Salpetersäure übersättigt, scheidet auf Zusatz von Baryumnitrat einen weissen Niederschlag ab.

0,18 g Saccharin, in 5 ccm Wasser vertheilt, müssen sich be Zusatz von 1 ccm Normalkalilösung zu einer neutralen Flüssigkeit auflösen; die gewonnene Flüssigkeit, nach Zusatz mehrerer ccm Normalkalilösung zum Sieden erhitzt, darf sich nicht färben.

Mit Schwefelsäure übergossen darf das Saccharin sich nicht schwärzen; wird die Mischung 10 Minuten in siedendes Wasser gestellt, so trete zwar eine schwache Braunfärbung, aber keine Schwärzung ein.

Wird das Saccharin auf einem Filter mit der mehrfachen Menge Aether übergossen und das Filtrat mit seiner zehnfachen Menge Wasser gemischt, so darf Eisenchlorid darin weder eine Fällung, noch eine violette Färbung hervorrufen.

Salolum. Salol.

Weisses, krystallinisches Pulver von sehr schwachem, aromatischem Geruche und Geschmacke, bei 42 ° schmelzend und angezündet mit russender Flamme ohne Rückstand verbrennend. Das Salol löst sich nicht in kaltem, kaum in heissem Wasser, in 10 Theilen Weingeist, $^1/_3$ Theile Aether, auch reichlich in Chloroform und leicht in verflüssigter Carbolsäure.

Die weingeistige Lösung des Salols wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Wird das Salol mit der mehrfachen Menge Natronlauge gekocht, so löst es sich zu einer Flüssigkeit, die nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert den Geruch des Phenols verbreitet und eine weisse Ausscheidung giebt, die nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit heissem Wasser geschüttelt, sich darin löst und bei Zusatz von Eisenchlorid eine blauviolette Färbung annimmt.

Das Salol darf befeuchtetes Lackmuspapier nicht röthen. Mit der 50fachen Menge Wasser geschüttelt, gebe es ein Filtrat, welches auf Zusatz von 1 Tropfen Eisenchlorid nicht violett gefärbt und weder durch Silbernitrat noch durch Baryumnitrat sofort verändert wird.

Ueber den Feuchtigkeitsgehalt vegetabilischer Pulver.

Von G. Vulpius.

Während Warnungen vor dem Bezuge gepulverter Drogen aus dem Handel an der Tagesordnung sind und die Berichte über den mikroskopischen Befund käuflicher Pulver zeitweise einen erheblichen Theil des Inhaltes pharmaceutischer und verwandter Fachzeitschriften ausmachen, so ist des Feuchtigkeitsgehaltes solcher vegetabilischer Pulver und seiner Bedeutung für Käufer und Verkäufer im Allgemeinen noch sehr wenig gedacht worden. Nur in einem amerikanischen Fachblatte, wenn ich nicht irre, in der Hoffmann'schen „Pharmaceutischen Rundschau", geschah vor längeren Jahren eine kurze Erwähnung der dortigen Verhältnisse bezüglich dieses Punktes und neuerdings hat bei uns Holdermann in einem Specialfalle, welcher das entölte Pulver von Secale cornutum betraf, darauf aufmerksam gemacht, dass dieses Pulver und zwar das entölte selbstbereitete beträchtliche Wassermengen enthalte, welche zum baldigen Verderben des hermetisch verschlossenen Veranlassung geben können.

Dieser letztere Gesichtspunkt ist gewiss kein unwichtiger, weshalb man ja in der Regel die selbsthergestellten Pulver vor der Aufbewahrung noch einmal in den Trockenschrank bringt, eine Vorsichtsmaassregel, welche den gekauften Pulvern gegenüber aus zweierlei Gründen doppelt angebracht sein dürfte, denn einmal besitzt derjenige, welcher solche Pulver zum Grossverkaufe herstellt, wohl stets so vorzügliche Zerkleinerungsapparate, dass er im Stande

ist, auch eine nicht auf das Aeusserste getrocknete Substanz noch in das feinste Pulver zu verwandeln, während der Apotheker sonst meist genöthigt ist, der Unvollkommenheit seiner Pulverisirgeräthe durch möglichst scharfes Trocknen der Drogen Rücksicht zu tragen, und dann haben ja auch die für den Grossverkauf arbeitenden Pulverisiranstalten ein directes pecuniäres Interesse daran, nicht allzusehr auf die Gewichtsverminderung ihrer Erzeugnisse hinzuarbeiten.

Unter diesen Umständen schien es nicht ganz uninteressant, einmal den Feuchtigkeitsgehalt einer grösseren Anzahl solcher direct aus verschiedenen Pulverisirungsanstalten ad hoc bezogener feinster Pulver zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung finden sich in der nachfolgenden, alphabetisch geordneten Tabelle verzeichnet, über deren Einrichtung nur wenig zu sagen sein dürfte. Sämmtliche in das Fachwerk eingetragene Zahlen drücken Procente aus und zwar ist in der ersten Vertikalreihe A angegeben, wie viel das betreffende, in einer Schale flach ausgebreitete Pulver bei 24 stündigem Verweilen in einem auf 40° erwärmten Trockenschranke an seinem Gewichte verlor, während die zweite Vertikalreihe B angiebt, um wie viele Procente sich dieser Gewichtsverlust noch steigerte, wenn weitere 24 Stunden auf 100° erhitzt wurde. In der dritten Reihe C ist die Summe beider Zahlen, also der Gesammtgewichtsverlust bei 100° verzeichnet, von dem natürlich bei einzelnen Pulvern ein Theil auf Rechnung ätherischer Oele kommt. Unter D findet sich angegeben, um wie viel Procente das ursprüngliche Pulver an Gewicht zunahm, wenn es einen Tag in einen kühlen, mässig feuchten Raum gestellt wurde, während endlich die Reihe E die Differenz zwischen der auf dem soeben bezeichneten Wege hervorgerufenen Gewichtszunahme und der bei 100° erzielten Gewichtsabnahme auf 100 Theile des untersuchten Pulvers bezogen aufführt, somit den Gewichts- und Werthunterschied zwischen einem absichtlich mit Feuchtigkeit beschwerten und einem vollständig davon befreiten Pulver ausdrückt.

Natürlich soll damit nicht gemeint sein, dass es nothwendig, oder auch nur zulässig sei, alle vegetabilischen Pulver bei stark erhöhter Temperatur zu trocknen, wäre ja doch bei allen denen, welche aromatische, flüchtige Stoffe enthalten, ein derartiges Verfahren durchaus verfehlt.

Die kleinen Buchstaben hinter den Namen der Drogen deuten verschiedene Bezugsquellen an, die römischen Zahlen dagegen be-

zeichnen verschiedene, von einem und demselben Lieferanten geführte und auf ihren Feuchtigkeitsgehalt geprüfte Sorten.

Name der gepulperten Droge	*A* Gewichtsverlust I	*B* Gewichtsverlust II	*C* Summe von I u. II	*D* Gewichtszunahme	*E* Summe von C u. D
Aloë	2	5	7	4	11
Amygdalae exoleatae . . .	5	5	10	4	14
Cortex Chinae Calisayae .	4	7	11	5	16
Cortex Chinae fuscus . . .	4	5	9	5	14
Cortex Chinae succirubr. .	4	5	9	3	12
Cortex Cinnamomi	5	6	11	3	14
Flores Chrysanth. Dalmat. a	5	5	10	5	15
- - - b	4	6	10	6	16
- - - c	5	4	9	6	15
Flores Cinae . . . . . a	5	4	9	7	16
- - . . . . . . b	4	4	8	9	17
Folia Belladonnae	5	5	10	3	13
Folia Digitalis . . . . a	4	4	8	15	23
- - . . . . . . b	6	4	10	17	27
- - c	2	4	6	18	24
Folia Sennae alexandr. . a	5	5	10	6	16
- - - . b	4	6	10	9	19
- - - . c	4	4	8	7	15
- - - . d	3	4	7	9	16
Folia Sennae Tinnevelly a	5	4	9	9	18
- - - b	5	5	10	8	18
- - - c	5	3	8	6	14
- - - d	4	4	8	9	17
Folia Stramonii	5	4	9	6	15
Fructus Anisi . . . . a	6	6	12	2	14
- - . . . . . b	5	5	10	3	13
Fructus Cardamomi . . .	6	6	12	3	15
Fructus Foeniculi . . . a	7	5	12	4	16
- - . . . b	5	5	10	1	11
- - . . . c	4	5	9	2	11
- - . . . d	6	5	11	2	13
Fructus Coriandri	5	4	9	3	12
Gummi arabicum . . . a	6	7	13	10	23
- - . . . b	5	8	13	10	23
- - . . . c	6	7	13	11	24
Herba Thymi	4	5	9	7	16
Opium	5	2	7	4	11
Radix Althaeae . . . . a	6	7	13	6	19
- - . . . . . b	7	3	10	10	20
- - c	6	6	12	4	16
- - . . . . . d	5	4	9	6	15
Radix Ari	7	6	13	6	19
Radix Colombo	7	5	12	6	18
Radix Gentianae	6	5	11	10	21
Radix Ipecacuanhae . . .	4	7	11	7	18
Radix Liquiritiae . . . a	5	4	9	8	17

Name der gepulverten Droge		A Gewichtsverlust I	B Gewichtsverlust II	C Summe von I u. II	D Gewichtszunahme	E Summe von C u. D
Radix Liquiritiae . .	b I	6	3	9	10	19
- - . .	b II	4	5	9	8	17
- - . .	c I	4	4	8	4	12
- - . .	c II	5	4	9	6	15
- - . .	c III	4	4	8	5	13
- - . .	d I	6	4	10	5	15
- - . .	d II	5	4	9	9	18
Radix Rhei	a	3	4	7	8	15
- -	b I	6	4	10	6	16
- -	b II	5	4	9	10	19
- -	c	5	4	9	11	20
- -	d	3	2	5	7	12
- -	e I	5	3	8	4	12
- -	e II	4	4	8	4	12
Rhizoma Iridis . . .	a	6	5	11	11	22
- - . . .	b I	5	4	9	12	21
- - . . .	b II	5	6	11	8	19
- - . . .	b III	6	5	11	11	22
- - . . .	c	5	4	9	9	18
Rhizoma Zedoariae . . .		6	5	11	4	15
Secale cornutum . .	a I	6	3	9	10	19
- - . .	a II	6	3	9	9	18
- - . .	b	5	5	10	11	21
- - . .	c	11	3	14	10	24
Semen Sinapis		6	3	9	1	10
Tragacantha		8	8	16	9	25
Tubera Jalapae		6	4	10	6	16
Tubera Salep	a	6	6	12	7	19
- -	b	6	7	13	8	21
- -	c	6	7	13	11	24

Aus obiger Zusammenstellung ergiebt sich zunächst die beruhigende Ueberzeugung, dass eine geflissentliche und möglichst ausgedehnte Beschwerung der vegetabilischen Pulver mit Feuchtigkeit nicht Uebung zu sein scheint, denn alle untersuchten Pulver nahmen im kühlen Raume noch Wasser aus der Luft auf und zwar in Mengen, welche zwischen 1 und 18 Procenten schwankten, je nach der Hygroscopicität des betreffenden Pulvers. Am geringsten war dementsprechend die Feuchtigkeitsaufnahme bei den an fettem und ätherischem Oele reichen Drogen, am stärksten dagegen bei jenen, welche viel Schleim oder ähnliche quellungsfähige Substanzen enthielten.

Auf der anderen Seite ist aber auch Zweierlei nicht zu verkennen, einmal, dass sämmtliche Pulver bei der bescheidenen Tem-

peratur des Trockenschrankes noch ganz hübsche Wassermengen verlieren, welche sich zwischen 2 und 11 Procenten bewegen, und dann, dass der Gesammtfeuchtigkeitsgehalt bei verschiedenen Pulvern der nämlichen und zwar gerade der werthvolleren Drogen je nach Sorte und Bezugsquelle Schwankungen bis zu 5 Procent zeigt.

Daraus geht nun aber einerseits hervor, dass von einem nachträglichen Trocknen der Pulver vor dem Versandte überhaupt nicht oder nur in Ausnahmefällen die Rede ist, und andererseits wird man häufig kleine Unterschiede in den Ansätzen der einzelnen Preisliste schon durch ein Mehr oder Minder im Feuchtigkeitsgehalte der Waare ausgeglichen finden.

Der Gesammtfeuchtigkeitsgehalt der vegetabilischen Pulver erscheint im Durchschnitt ziemlich hoch und wohl beträchtlicher, als man geneigt sein dürfte, denselben zu vermuthen. Es ist selbstredend, dass die Trennung des bei 40° und bei 100° weggehenden Antheils eine aus praktischen Erwägungen hervorgegangene willkürliche und nicht etwa so zu verstehen ist, als ob die zweite Menge überhaupt erst bei 100° auszutreiben wäre. Vielmehr soll damit nur ein Unterschied gemacht werden zwischen derjenigen Wassermenge, welche in den e r s t e n 24 S t u n d e n bei Trockenschranktemperatur fortgeht und derjenigen, welche erst durch weitere Verlängerung der Erwärmungszeit oder durch Erhöhung der Temperatur oder durch beides zugleich ausgetrieben werden kann. Darauf, dass letztere Feuchtigkeitsmenge sich nicht mehr in einem Pulver befände, wird man weder Anspruch erheben dürfen noch wollen, da ein solcher Trockenheitszustand vielfach nur auf Kosten des Heilwerths oder sonstigen guten Beschaffenheit der Droge zu erzielen wäre, dagegen scheint ein mässiges Austrocknen im Trockenschranke seitens der Pulverisiranstalten wenigstens für diejenigen fertigen Pulver doch am Platze zu sein, welche keine besonders flüchtigen Bestandtheile enthalten. Pulver, in welchen sich letztere befinden, scheinen aber im Allgemeinen weniger unter einem gewissen Feuchtigkeitsgehalte zu leiden, als andere, welche besonders unter hermetischem Verschlusse schon bei mässigem Wassergehalte rasch an Güte verlieren. Man wird solches niemals zu befürchten haben bei einem Pulver, welches vor der Aufbewahrung 24 Stunden im Trockenschranke verweilt hat.

Selbstverständlich richten sich diese Bemerkungen nicht sowohl an die Adresse des seine Pulver selbst herstellenden Apothekers,

welcher für die Haltbarkeit derselben ein Uebriges zu thun gewohnt ist, als vielmehr an die Pulverisiranstalten, welche durch ein passendes Nachtrocknen ihrer Pulver dieselben verbessern könnten. Nach meinen Erfahrungen verlieren selbstgestossene vegetabilische Pulver, wenn sie nicht nachgetrocknet wurden, durchschnittlich bei 40° in 24 Stunden halb soviel an Gewicht, als bezogene.

Gänzlich unberührt soll die Frage bleiben, ob der Bezug von Pulvern überhaupt das Richtige sei. Von den bezogenen aber wird man verlangen dürfen, dass ihr Gewichtsverlust beim Trocknen die in vorstehender Tabelle angegebenen niedrigsten Werthe für die einzelne Droge unter keinen Umständen erheblich überschreite, sondern womöglich noch einige Procente unter denselben bleibe, ein Postulat, welchem die Pulverisiranstalten mit Leichtigkeit entsprechen können.

Bestimmung der freien Kohlensäure im Trinkwasser.

Von E. Reichardt in Jena.

Obgleich dieser Gegenstand schon in meiner umfangreicheren Abhandlung über Einfluss des Trinkwassers auf Wasserleitungen von Bleiröhren besprochen wurde, dürfte es dennoch angezeigt sein, die Ermittelung der freien Kohlensäure im Wasser nochmals kurz zu beleuchten, um diese jetzt jedenfalls nicht unwichtige Bestimmung etwas schärfer zu betonen.

Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen ist es namentlich oder allein Wasser mit einem Gehalte von freier Kohlensäure, welches Bleiröhren angreift und muss daher jedes Mal bei Wahl einer solchen Leitung die Probe auf das Vorhandensein derselben angestellt, beziehentlich bei der Wahl demjenigen Wasser der Vorzug gegeben werden, welches keine freie Kohlensäure enthält.

Die Ansicht, dass allmählich die Bleiröhren innen verkalken oder widerstandsfähig gegenüber einem solchen, freie Kohlensäure haltenden Wasser werden, bedarf noch sehr der Beweise. Die mir zur Beobachtung gekommenen Fälle zeigten, selbst bei hartem, kalkreichen Wasser, durchaus keinen sichtbaren Ueberzug im Innern der Bleiröhren, selbst nach jahrelangem Gebrauche, und ein anderer Fall, den ich schon mehrfach besprochen habe (vergl. d. J. 215, 54), betraf ein Wasser, verhältnissmässig reich an Alkalibicarbonaten und

enthielten hier nach 300 Jahren Gebrauch die weiten Röhren der Hauptleitung von Blei einen kaum $^1/_2$ Millimeter dicken Ueberzug von Bleioxychloridphosphat. Die Röhren zeigten sich ausserdem völlig gut erhalten.

Die zweite aufzuwerfende Frage, wo sich Wasser mit freier Kohlensäure besonders finde, bedarf etwas genauerer Erwägung. Die gewöhnlichen Quellen der verschiedenen Gebirge enthalten stets nicht mehr Kohlensäure, als zur Lösung der vorhandenen Monocarbonate nöthig ist, d. h. oft kaum ausreichend zur Bildung von Bicarbonaten, oft etwas mehr, namentlich bei kalkreicherem Wasser. So weit bis jetzt Untersuchungen vorliegen, greifen diese Wässer, Quellwässer, Bleiröhren nicht an oder nur in geringsten Spuren, wie sie bei Entnahme grösserer Wassermengen, 10—20 l, nachweisbar werden.

Abgesehen von den seltenen Vorkommen kohlensäurereicher Quellen, deren Ursprung der Kohlensäure dem tieferen Erdinnern zuzuschreiben ist, enthalten Grund- wie Flusswasser doch häufiger freie Kohlensäure, wenn auch in weit geringerer Menge.

Bei dem Flusswasser dürfte dies leicht erklärlich sein, da dasselbe äusserst wechselnden Einflüssen ausgesetzt bleibt, wenn auch im Ganzen bei dem weiteren Laufe des Wassers sich unlösliche Carbonate ausscheiden, so ist doch diese Abscheidung gerade mit dem Freiwerden von Kohlensäure verknüpft. Jedoch können hier auch die Verhältnisse der Witterung, der Jahreszeiten ändernd eingreifen; bei heissem, trocknem Wetter ist die Verwesung in den oberen Erdschichten wesentlich begünstigt und gelangt in die geringeren, ablaufenden Wassermengen weit mehr Kohlensäure, als wenn die Bedingungen für Verwesung weniger günstig liegen und diese stets wiederkehrenden Aenderungen üben natürlich noch grösseren Einfluss auf das sogenannte Grundwasser aus.

Das Heben und Sinken des Grundwassers, wie es namentlich durch Pettenkofer's Untersuchungen allverbreitet festgestellt wurde, ist selbstverständlich mit den eingreifendsten chemischen Umänderungen verbunden. So lange der Wasserspiegel Erdmassen bedeckt, ist hier der Zutritt der Luft und also namentlich des oxydirenden Sauerstoffs gehemmt und nur bis zu dieser Grenze möglich. Sobald das Grundwasser sich senkt, werden die freiwerdenden Hohlräume mit Luft erfüllt und da hier regelmässig leicht oxydirbare Stoffe sich

häufen, tritt alsbald, nach Möglichkeit, Oxydation ein, d. h. auch Bildung von Kohlensäure in weit grösserer Menge, als vordem.

Die Gebirgs- oder Erdschichten scheinen aber auch selbst von wesentlicher Bedeutung zu sein. In zwei Fällen, in welchen freie Kohlensäure nachgewiesen worden, stammte das Wasser aus Sandlagerungen, wo dasselbe als Grundwasser gehoben und so verwendet wurde. In einem dritten Falle betraf es Sandsteingebirge, wo ich allerdings auch schon früher an einigen Stellen Entwickelung von Kohlensäure in Quellen wahrgenommen hatte.

Die Versuche mit Bleiplatten ergaben in wenigen Tagen den Angriff derselben, durch Schwefelwasserstoff nachweisbar in der wässerigen Lösung.

So weit die Versuche jetzt reichen, greift Wasser, welches Bicarbonate enthält, Blei nicht an und zwar um so weniger, wenn die Menge der Bicarbonate grösser ist; bei mehr Kalk und Magnesia sind sogar beziehentlich kleinere Mengen freier Kohlensäure noch unwirksam. Umgekehrt wird das Blei um so leichter gelöst, je weniger Mineralbestandtheile das Wasser enthält, oder, wie man gewöhnlich es ausdrückt, je weicher es ist. Destillirtes, auch kohlensäurefreies Wasser löst allmählich Blei auf unter Abscheidung von Bleioxydhydrat; Kohlensäure haltendes, destillirtes Wasser löst in weit stärkerem Maasse Blei auf unter Abscheidung von basischem Bleicarbonat, wobei die Abscheidung, sowohl nach früheren anderweitigen Beobachtungen, wie bestätigt durch die zuletzt von mir ausgeführten Versuche, sogar eine vollständige werden kann.

Unter allen Umständen ist es geboten, bei der Wahl von Wasser zu Leitungen mit Gebrauch von Bleiröhren auf die Gegenwart von freier Kohlensäure Rücksicht zu nehmen und dann diese zu bestimmen und Versuche mit Bleiplatten anzustellen.

Das schon in meiner letzten Abhandlung angegebene Verfahren ist das von Pettenkofer gefundene Verhalten der Rosolsäure gegen freie Kohlensäure; dieselbe zeigt wohl leicht sichtbare Farbenveränderung bei Gegenwart von freier Kohlensäure, nicht aber bei Anwesenheit von einfachen oder Bicarbonaten.

Die von Pettenkofer gegebene Vorschrift besagt, dass 1 Theil Rosolsäure in 500 Theilen Alkohol gelöst und Barytwasser bis zur Rothfärbung zugefügt werde. Diese Lösung wird bei Gegenwart von freier Kohlensäure entfärbt oder gelb, je nach der Menge der freien Kohlensäure; ist die Kohlensäure gebunden vorhanden, so

färbt sich die Flüssigkeit roth bis violett und diese Färbung tritt auch leicht bemerk- und bestimmbar ein bei Neutralisation der freien Kohlensäure, sobald man die Bildung der Bicarbonate erreicht.

Nach den von mir ausgeführten Versuchen verliert Wasser mit Gehalt von freier Kohlensäure alsbald die lösende Wirkung, sobald die Bindung derselben bis zu Bicarbonat erfolgt ist, selbst bei destillirtem Wasser trat dies ein, nachdem die freie Kohlensäure durch Natron neutralisirt war, bis zu Bicarbonat. Bei der Prüfung von Brunnen-, Quell- oder Flusswasser wurde stets 1 Liter verwendet und 1 ccm der Lösung der Rosolsäure. Die zur Neutralisation nöthige Menge Alkali oder Kalk in Kalkwasser ergiebt sofort auch Anhalt für die praktische Verwerthung, wie viel man Kalk z. B. zufügt, um die lösende Wirkung auf Blei zu beseitigen. Um keine weitergehende Zersetzung zu ermöglichen, ist es an anderen Orten erprobt worden, dass der Zusatz von fein gepulverten kohlensauren Kalkes vollständig genügt. Die freie Kohlensäure löst in kürzester Zeit den kohlensauren Kalk auf und ein Uebermaass des letzteren bleibt unangegriffen. Bei der hierbei meistentheils stattfindenden Hebung des Wassers oder Ansammlung in grossen Behältern ist der Zusatz daselbst wohl am geeignetsten.

Zur Prüfung der Citronensäure.

Von Theodor Pusch in Dessau.

Die zweite Ausgabe der Deutschen Pharmakopöe stellt bekanntlich an die Citronensäure auch die Forderung, dass „die wässrige Lösung beim Vermischen mit überschüssigem Kalkwasser klar bleiben, aber beim Erhitzen einen weissen Niederschlag fallen lassen soll, welcher beim Erkalten fast vollständig wieder verschwindet.“

Die Pharmakopöe-Kommission des Deutschen Apotheker-Vereins lässt diese Forderung gelten, hält es aber für gut, ein neues Wort in den oben citirten Satz einzuschalten und ein anderes durch ein gleichlautendes zu ersetzen, indem sie sagt: „die wässrige Lösung bleibt beim Vermischen mit überschüssigem Kalkwasser klar, lässt aber ‚alsdann‘ beim Erhitzen einen Niederschlag fallen, welcher beim Erkalten fast ‚gänzlich‘ wieder verschwindet.“

Die Oesterreichische Pharmakopöe schreibt vor: „die wässrige Lösung scheidet, wenn sie mit Kalkwasser übersättigt und zum Sieden erhitzt wird, einen Niederschlag ab, der während des Erkaltens sich wieder vollständig auflöst.“

Dass diese Vorschriften auch bei Verwendung einer tadellos reinen Citronensäure nicht immer zu dem erwarteten Resultate führen und dann zu Trugschlüssen Veranlassung geben, habe ich wiederholt zu erfahren Gelegenheit gehabt, indem ich in verschiedenen Fällen zu Rathe gezogen wurde, wo die Citronensäure angeblich die Kalkwasserprüfung nicht aushielt und der entstandene Niederschlag von citronensaurem Kalk absolut unlöslich geblieben war.

Nachdem ich nun durch eine Reihe von Versuchen festgestellt habe, unter welchen Verhältnissen die Kalkwasserprüfung das vorgeschriebene Resultat ergiebt oder versagt, theile ich diese Versuche nachstehend mit und knüpfe gleichzeitig den Vorschlag zu einer bestimmteren Fassung der betr. Forderung der Pharmakopöe daran.

Zu meinen Versuchen verwandte ich ein, genau nach Vorschrift der Pharm. germ. II, frisch bereitetes Kalkwasser, von welchem 100 ccm zur Sättigung 4,5 ccm Normal-Salzsäure erforderten, welches daher 0,166 Proc. $Ca(OH)^2$ enthielt und von welchem, nach Vorschrift der Pharmacopöe, 100 ccm mit 3,5 bis 4,0 ccm Normal-Salzsäure gemischt, keine saure Flüssigkeit ergaben, — und eine 10-proc. wässrige Citronensäure-Lösung. 1 ccm dieser Citronensäure-Lösung erforderte 32,5 ccm jenes Kalkwassers zur Sättigung.

1 ccm der Citronensäure-Lösung wurde mit 35 ccm des Kalkwassers vermischt und gekocht. Nach einer Minute entstand eine unbedeutende Trübung, die sich erst nach fünf Minuten langem Kochen zu einem Niederschlage steigerte, der ein krystallinisches Ansehen hatte. Das Kölbchen wurde, um den Einfluss der kohlensäurehaltigen Luft auszuschliessen, verstopft und durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt. Der entstandene Niederschlag löste sich, auch bei öfteren Umschütteln, innerhalb 24 Stunden nicht.

1 ccm der Citronensäure-Lösung mit 40 ccm Kalkwasser versetzt und gekocht, schied nach einer Minute einen reichlichen, leichten, flockigen Niederschlag ab, der sich nach dem Abkühlen innerhalb 1 bis $1^1/_2$ Stunden vollständig löste.

1 ccm Citronensäure-Lösung mit 50 ccm Kalkwasser versetzt und gekocht, gab nach einer Minute einen leichten, flockigen,

nach dem Abkühlen in 1 bis $1^1/_2$ Stunden vollständig löslichen Niederschlag. — Eine eben solche Mischung fünf Minuten gekocht, gab einen dichten, flockigen, nach dem Abkühlen in 4 bis 5 Stunden vollständig löslichen Niederschlag. Eine ebensolche Mischung zehn Minuten gekocht, ergab einen krystallinischen Niederschlag, der unlöslich blieb; dasselbe Resultat ergab eine in demselben Verhältniss gemachte und funfzehn Minuten gekochte Mischung.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich ein leichter, flockiger, also amorpher Niederschlag von citronensaurem Kalk, welcher durch eine Minute langes Kochen von 1 ccm einer 10 procentigen Citronensäurelösung mit 40 bis 50 ccm officinellem Kalkwasser erhalten wird, nach dem Abkühlen in verschlossenem Gefässe, in 1 bis $1^1/_2$ Stunden vollständig löst, während bei einem geringeren Ueberschuss von Kalkwasser und dadurch erforderlichem längeren Kochen und überhaupt bei längerem Kochen auch bei reichlichem Ueberschuss von Kalkwasser, sich ein krystallinischer Niederschlag von Kalkcitrat bildet, der sich nach dem Auskühlen nicht wieder löst. — Es dürfte sich daher empfehlen, den bezüglichen Passus in der Pharm. germ. II. in folgender Weise zu ändern: „1 ccm der wässrigen Lösung (1 = 10) bleibt beim Vermischen mit 40 bis 50 ccm Kalkwasser klar, lässt aber, eine Minute lang gekocht, einen weissen flockigen Niederschlag fallen, welcher beim Abkühlen in verschlossenem Gefässe sich innerhalb 1 bis $1^1/_2$ Stunden vollständig wieder löst.“

Da eine absolut chemisch reine Citronensäure seit Jahren fabrikmässig dargestellt und in den Handel gebracht wird; da ferner von mir in den letzten drei Jahren fortlaufend unternommene Untersuchungen von Citronensäure verschiedenen Herkommens (deutscher, englischer und italienischer) auf einen Kalkgehalt stets ein negatives Resultat ergeben haben, so dürfte die Nachsicht der Pharm. germ. II. in Bezug auf Spuren von Schwefelsäure und Kalk nicht mehr am Platze, die Forderung der österreichischen Pharmakopöe aber ganz gerechtfertigt sein. Und wenn die von der Pharmakopöe-Kommission des deutschen Apotheker-Vereins empfohlenen vortrefflichen Methoden zum Nachweise der Schwermetalle (speciell des Bleies) und der Weinsteinsäure, statt der in der Pharmakopöe enthaltenen mangelhaften, die verdiente Aufnahme finden, so würde dem Artikel „Citronensäure“ künftig folgende Fassung zu geben sein:

Grosse, farblose, durchscheinende, luftbeständige Krystalle, welche bei geringer Wärme verwittern, bei ungefähr 165° schmelzen und beim Glühen verkohlen. 1 Theil der Säure bedarf zur Lösung 0,51 Theile Wasser, 1 Theil Weingeist und etwa 50 Theile Aether.

1 ccm der wässrigen Lösung (1 = 10) bleibe beim Vermischen mit 40 bis 50 ccm Kalkwasser klar, lasse aber, eine Minute lang gekocht, einen flockigen weissen Niederschlag fallen, welcher beim Abkühlen (in verschlossenem Gefässe) sich innerhalb 1 bis $1^1/_2$ Stunden vollständig wieder löst.

Die wässrige Lösung der Säure (1 = 10) werde durch Baryumnitrat, sowie durch Ammoniumoxalat nicht getrübt. Mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaction abgestumpft, darf sie durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden.

1 Gramm der gepulverten Säure muss sich in 5 ccm kalter Kaliumacetatlösung klar und ohne Rückstand auflösen.

Neue Einbettungsmasse für anatomische Präparate.

Von E. Ritsert in Heidelberg.

Bisher pflegte man anatomische Präparate entweder in verdünntem Alkohol, dem zweckmässig etwas Glycerin zugesetzt war, aufzubewahren oder man bettete die aseptisch gemachten Fleischtheile in geschmolzenes Paraffin ein.

Die Aufbewahrung in Alkohol krankt an dem Nachtheile, dass das Präparat nach längerer Zeit, trotz Zusatzes von Glycerin, zusammenschrumpft und seine ursprünglichen Eigenthümlichkeiten im Einzelnen nicht mehr erkennbar sind, was in vielen Fällen das Präparat völlig werthlos macht. Bettet man ein Präparat in Paraffin ein, so hat man zwar die Scylla glücklich umschifft, das heisst, das Präparat wird seine ursprüngliche Gestalt beibehalten, man scheitert aber dafür an der Charybdis, welche in diesem Falle die Undurchsichtigkeit des festen Paraffins ist.

Dem Auftrage des hiesigen pathologisch-anatomischen Institutes nachkommend, eine Masse ausfindig zu machen, welche neben einer gewissen Festigkeit auch Durchsichtigkeit besitzt und bei einer Temperatur von etwa 60° C. schmilzt, versuchte ich das Paraffin — dem für diesen Zweck also nur die Durchsichtigkeit mangelt — durch Zusatz von Xylol zu einer zweckentsprechenden Masse zu ge-

stalten. Ich nahm an, dass die beim Erstarren des flüssigen Paraffins eintretende Krystallisation durch Zusatz des andern Kohlenwasserstoffs verhindert würde.

Als der Versuch diese Hypothese nicht bestätigte, liess ich die Idee fallen und versuchte mit einer Mischung von Glycerin und Gelatine zum Ziele zu gelangen.

Das beste Resultat der mit den verschiedensten Gewichtsverhältnissen und auf die verschiedenste Weise angestellten Versuche ergab sich, wenn nach folgender Vorschrift gearbeitet wurde: 100 g feinste weisse Gelatine I^{a} werden in kaltem destillirtem Wasser eingeweicht und darin 2 Stunden lang dem Quellen überlassen, wobei die Gelatine etwa das Doppelte ihres Gewichtes an Wasser aufnimmt. Man lässt das überschüssige Wasser ablaufen und spült noch einmal mit frischem destillirtem Wasser nach, um etwa noch anhängende Schmutztheilchen zu entfernen. Nun schmilzt man die gequollene Gelatine in einer tarirten Porzellanschale mit 300 g Glycerin (Ph. G.) auf dem Wasserbade und dampft so lange ein, bis das Gewicht der ganzen Masse auf 550 g gesunken ist. Während des Eindampfens rührt man nur wenig um, da bei raschem Umrühren Luftbläschen in die Masse eingearbeitet und die Durchsichtigkeit der Masse sehr beeinträchtigt würde.

Nach dem Eindampfen lässt man die Masse noch einige Minuten auf dem Wasserbade ohne umzurühren stehen, damit etwa dennoch hineingekommene Luftbläschen sich an der Oberfläche sammeln können. Die Masse kann nun entweder sofort zum Einbetten von Fleischtheilen benutzt, oder aber nach dem Erkalten aus der Schale genommen und für späteren Gebrauch aufbewahrt werden.

Das Product entspricht allen Anforderungen, die an eine gute Einbettungsmasse gestellt werden müssen, denn in Folge ihrer Klarheit und Farblosigkeit lässt sie die makroskopischen Verhältnisse der eingebetteten Präparate noch unter einer 2 cm dicken Schicht deutlich erkennen und vermöge ihrer Consistenz verhindert sie das Einschrumpfen der Präparate. Zugleich verbindet sie mit diesen beiden Vorzügen die Annehmlichkeit, dass sie sich sowohl mit dem Messer als auch mit der Scheere glatt in dünne Platten schneiden lässt; daher ist sie wohl geeignet, jederzeit makroskopische Schnitte des in ihr eingebetteten Präparates zu liefern.

Zur Herstellung mikroskopischer Schnitte eignet sich die Masse in diesem Verhältniss deshalb nicht, weil sie zu elastisch ist und

das Object unter dem Messer ausgleitet. Wenn man anstatt 100 g 200 g Gelatine auf die gleiche Masse nimmt, so erhält man eine Masse, die so zäh ist, dass man aus dem eingebetteten Präparate auch Schnitte für das Mikroskop herstellen kann, aber die Masse hat den grossen Nachtheil, dass sie wegen ihrer grossen Zähigkeit auch im geschmolzenen Zustande schwer zu verarbeiten ist. Es ist deshalb anzurathen, die Masse nach der zuerst gegebenen Vorschrift anzufertigen und falls man mikroskopische Schnitte zu machen hat, stellt man sich einen makroskopischen Schnitt des eingebetteten Präparates her und bettet ihn in Paraffin um. — Das Einbetten von Präparaten in die Gelatineglycerinmasse geschieht in der Weise, dass man das vorher durch Einlegen in 4 — 5 proc. Carbolglycerin aseptisch gemachte Präparat in die auf dem Wasserbade geschmolzene Masse bringt und dann noch circa $^1/_2$ Stunde erwärmt, damit dem Präparate anhängende oder eingeschlossene Luft ausgetrieben wird. Nach dem Erkalten kann die Masse, welche das Präparat eingeschlossen enthält, herausgenommen werden. Man kann die Präparate in Glas, Holz oder Metall aufbewahren, denn Gelatineglycerin in diesem Mischungsverhältniss ist nicht hygroskopisch. Hat sich nach längerem Aufbewahren Staub auf das Präparat gesetzt, so hat man es nur abzuwaschen, wodurch es wieder ein vollständig klares Aussehen erhält.

B. Monatsbericht.

Pharmaceutische Chemie.

Zur Prüfung der Extracte. — Von A. Kremel. (Fortsetzung von Seite 968). Extractum Opii. Identitätsreaction: Setzt man zu einer wässrigen Lösung des Extracts einen Tropfen Eisenchloridlösung, so nimmt die Flüssigkeit infolge der Anwesenheit der Meconsäure eine rothe Färbung an; setzt man andererseits zu einer, mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzten Kaliumeisencyanidlösung etwas Opiumextract hinzu, so tritt vermöge der reducirenden Wirkung des Morphins Blaufärbung auf. — Bezüglich der Bestimmung des Morphingehaltes vergl. die zahlreichen Mittheilungen über diesen Gegenstand im Archiv. Würde es interessiren, auch die Menge des im Opiumextracte vorhandenen Narcotins zu bestimmen, so gelingt dies leicht in der Weise, dass man 1 g Extract in 20 ccm Wasser löst, die filtrirte Lösung in einem Scheidetrichter mit 10 g gepulvertem Natriumacetat versetzt und mit Aether mehrmals ausschüttelt; nach dem Verdunsten der gesammelten Aetherlösungen hinterbleibt das Narcotin, namentlich wenn man zuletzt einige Tropfen Alkohol hinzugiebt, wohl krystallisirt. Ein in dieser Weise untersuchtes Extract gab 9,9 Proc. Narcotin. — Der Aschengehalt des Extracts betrug 5,47 Proc., worin 1.80 Proc. Kaliumcarbonat.

Extractum Punicae Granati (dies Präparat der österr. Pharmak. ist ein aus der Wurzelrinde mit 70procentigem Weingeist bereitetes dickes

Extract). Zum Zwecke des Identitätsnachweises werden 1—2 g Extract unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge in Wasser gelöst und die Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Verdunstung des Chloroforms hinterbleibt ein gelber Rückstand, der mit concentr. Schwefelsäure übergossen, eine röthliche Farbe annimmt, welche jedoch sofort in ein lebhaftes und anhaltendes Grün übergeht. — Zur Bestimmung des Alkaloïdgehaltes (Verf. erhielt nur die sehr geringe Menge von 0.37 Proc.) werden 7.5 g gepulvertes Extract, 15 g Kalkhydrat und 150 ccm 90 procentiger Alkohol in einem Kolben 24 Stunden bei Seite gestellt. Dann filtrirt man, setzt zu 100 ccm Filtrat = 5 g Extract circa 25 ccm Wasser und Weinsäure bis zur sauren Reaction hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade zur Verjagung des Alkohols. Die restirende, wenn nöthig mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird in einem Scheidetrichter filtrirt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleiben die Alkaloïde als gelbe, ölig-harzige Masse. — Der Aschengehalt des Extracts betrug nur 1.57 Proc., worin 46.6 Proc. Kaliumcarbonat.

Extractum Quassiae. Eine einfache Identitätsreaction für dieses Extract aufzufinden, wollte nicht gelingen. Dagegen giebt die mikroskopische Prüfung (kleine prismatische Krystalle von Quassiin) einen guten Anhalt oder auch man isolirt in der bekannten Weise durch Ausschütteln mit Chloroform das Quassiin, dessen wässrige Lösung mit Tannin einen weissen Niederschlag giebt. Verf. fand in einem untersuchten Extracte 5.47 Proc. Quassiin; der Aschengehalt betrug 28.80 Proc., worin 7.19 Proc. Kaliumcarbonat.

Extractum Ratanhiae. Zum Nachweise der Identität werden 2 bis 3 g Extract mit Aether im Extractionsapparate behandelt; die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in heissem Wasser gelöst, erkalten gelassen, mit 1—2 Tropfen Eisenchloridlösung und ein wenig Natriumbicarbonat versetzt, umgeschüttelt und filtrirt. Das Filtrat zeigt in Folge eines geringen Gehaltes des Ratanhiaextractes an Procatechusäure eine violette oder amethystartige Färbung. Eine Filtration nach Zusatz der Reagentien ist nothwendig, weil neben Procatechusäure noch andere Körper in Lösung gehen, welche durch Eisenchlorid gefärbt werden und so die violette Färbung verdecken würden. — Der Aschengehalt des Extracts betrug 2.30 Proc., worin 26.30 Proc. Kaliumcarbonat.

Extractum Rhei. Die Identitätsreaction für dieses Extract ist, dass es sich in Wasser unter Zusatz von etwas Ammoniak mit blutrother Farbe löst und dass aus dieser Lösung nach dem Uebersättigen mit einer Säure ein gelbbrauner Niederschlag von Chrysophansäure ausgeschieden wird. Will man letztere quantitativ bestimmen, so braucht man nur den Niederschlag auf einem Filter sorgfältig zu sammeln, mit Wasser zu waschen, zu trocknen und schliesslich aus Aether oder Benzol auszukrystallisiren. Verf. erhielt aus einem Extract 6.20 Proc. Chrysophansäure; der Aschengehalt betrug 5.07 Proc., worin 35.30 Proc. Kaliumcarbonat.

Extractum Scillae. Eine Identitätsreaction konnte nicht aufgefunden werden; charakteristisch für das Meerzwiebelextract ist der geringe Gehalt an freier Säure (von allen Extracten der geringste, nämlich 1 g Extract = 3.6 mg KOH), respective sauer reagirenden Salzen. Eine Werthbestimmung durch Feststellung der vorhandenen Menge Scillotoxin lässt sich in folgender Weise vornehmen: 5 g Extract werden in Wasser gelöst, die Lösung mit Tannin gefällt, der Niederschlag gesammelt, gewaschen, mit Bleioxyd eingetrocknet und dieses Gemenge mit absolutem Alkohol erschöpft. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt eine gelbliche Masse, die ihrer Darstellung gemäss und nach ihrem Verhalten zur Salzsäure grösstentheils aus dem Scilleïn Jarmerstedt bezw. aus dem damit identischen Scillitoxin Merck besteht. — Der Aschengehalt des Extracts betrug 1.67 Proc., worin 6.49 Proc. Kaliumcarbonat.

Extractum Secalis cornuti. Auch bei diesem Extracte waren die Versuche, eine einfache Identitätsreaction aufzufinden, vergeblich. Nicht

minder muss von einer chemischen Werthbestimmung des Extracts zur Zeit noch abgesehen werden, da die Frage, welcher von den bis jetzt in grosser Zahl aus dem Extracte isolirten Körpern der eigentliche Träger der Wirkung ist, noch nicht endgültig entschieden ist. — Der Aschengehalt und der Gehalt an freier Säure differiren im Mutterkornextracte je nach seiner Bereitungsweise ausserordentlich.

Extractum Trifolii fibrini. Eine einfache Identitätsreaction konnte nicht ausfindig gemacht werden; in zweifelhaften Fällen wird man bestrebt sein müssen, den Bitterstoff, das Menyanthin, zu isoliren und dieses, durch Kochen seiner wässrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, in Menyanthol überzuführen. Das letztere ist an seinem eigenthümlichen, jedoch schwer definirbaren Geruche erkenntlich; hat man einmal diesen Geruch kennen gelernt, so wird man auch schon beim Kochen einer wässrigen Bitterklee-Extractlösung mit verdünnter Schwefelsäure das gebildete Menyanthol herausriechen. Die Isolirung des Bitterstoffs gelingt leicht durch Ausschütteln einer wässrigen Extractlösung mit Chloroform. — Charakteristisch für das Bitterkleeextract ist der auffällig bedeutende Mangangehalt der Asche. Vom Enzianextract unterscheidet es sich durch seinen weit höheren Gehalt an freier Säure (1 g Extract = 52.0 mg KOH), namentlich aber durch seinen fünf- bis sechsmal so grossen Aschengehalt, nämlich 17.10 Proc., worin 42.38 Proc. Kaliumcarbonat. (*Pharm. Post XX, Nr. 42 u. folg.*)

Als Ersatz für Bittermandelwasser schlägt O. Hermes Chloralcyanhydrat $CCl^3 - CH < {OH \atop CN}$ vor. Dasselbe stellt, aus Wasser umkrystallisirt, ein theils aus farblosen Prismen, theils aus rhombischen Täfelchen bestehendes krystallinisches Pulver dar, und ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich die Verbindung in geringer Menge, wobei sie sich in ihre Componenten Blausäure und Chloral spaltet. Alkalien zerlegen das Präparat unter Rückbildung von Blausäure. In Substanz ist das Chloralcyanhydrat sehr beständig und auch wässerige Auflösungen bleiben selbst bei längerem Aufbewahren unverändert.

Das Chloralcyanhydrat bietet daher den übrigen Blausäurepräparaten gegenüber nicht unwesentliche Vortheile. Es ist constant in seiner Zusammensetzung und gestattet eine genaue Dosirung. Aus diesen Gründen empfiehlt Verf. dasselbe an Stelle der Aqua Amygdalarum amararum (vergl. Archiv Seite 779) für die innere Anwendung. Für die Dosirung ist zu bemerken, dass 6.46 g Chloralcyanhydrat 1,0 g wasserfreier Blausäure entsprechen. Um also eine der officinellen Aqua Amygdalarum amararum gleich stark wirkende Lösung zu erhalten, würden zu verschreiben sein 0,06 : 10,0 Aqua. (*Therap. Monatshefte durch Pharm. Centralh.*)

Infusum Sennae compositum. — Nach H. Krüer werden in 100 Th. kochendes destillirtes Wasser 12.5 Th. zerschnittene Sennesblätter gegeben, unter öfterem Umrühren 15 Minuten gekocht und in der durch starkes Ausdrücken erhaltenen Kolatur 12.5 Th. Kalium-Natrium-tartrat und 25 Th. gewöhnliche Manna gelöst. Nach 12stündigem Stehenlassen giesst man vom Bodensatze ab, bringt das Ganze auf 100 Th., kocht auf und füllt es kochend heiss in eine Flasche, die mit einem in Glycerin getauchten Pfropfen von gereinigter Watte sofort verstopft wird. Ein auf diese Weise bereitetes Infusum wird nach einiger Zeit völlig klar und hält sich unbegrenzt, so lange der Wattestopfen nicht gelüftet wird. (Es ist nicht zu zweifeln, dass ein so dargestelltes Präparat sich gut hält, als „Infusum" kann es aber wohl kaum gelten. D. Ref.)

Zur Prüfung des Kalium chloricum auf Salpeter. — Nach der Pharmakopöe soll Kaliumchlorat auf Salpeter bekanntlich in der Weise geprüft werden, dass, wenn dasselbe in einem bedeckten Tiegel geglüht wird, ein weisser, in Wasser löslicher Rückstand hinterbleiben soll, der nicht alkalisch reagiren darf. Nachdem schon Vulpius (Archiv Band 223, Seite 30) auf die

Ungenauigkeit resp. Unbrauchbarkeit dieser Prüfungsmethode hingewiesen hat, hat sich neuerdings L. Scholvien mit der Angelegenheit beschäftigt und ist dabei zu folgenden Resultaten gelangt:

1) Chlorsaures Kalium, auch in reinster Form, zersetzt sich beim Glühen stets unter Hinterlassung eines alkalisch reagirenden Rückstandes, welcher aus Chlorkalium mit geringen Mengen von Kaliumoxyd und (wahrscheinlich) niederen Chlorsauerstoffverbindungen besteht. Letztere werden, ebenso wie salpetrigsaures Kalium, durch anhaltendes, heftiges Erhitzen vollständig zerstört. 2) Chlorkalium erleidet ähnliche Zersetzung, der Glührückstand reagirt ebenfalls alkalisch. 3) Die Prüfung nach Ph. G. II. auf Salpeter muss aus diesem Grunde stets zu unrichtigen Schlüssen führen. 4) Zur Prüfung auf Salpeter werde das chlorsaure Kalium erhitzt, bis das restirende Chlorkalium nochmals geschmolzen ist. Die Lösung der Schmelze in Wasser nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure darf durch Jodzinkstärkelösung nicht bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt werden. Eine leichte Blaufärbung ist (wegen des sich gleichzeitig bildenden unterchlorigsauren Kaliums) zulässig.

Diese Methode, welche auf der Ueberführung etwa vorhandenen Kaliumnitrats in Kaliumnitrit beruht, ist, wie C. Schwarz bemerkt, zweifellos ausserordentlich scharf, allein sie erfordert die Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln beim Schmelzen, damit nicht durch zu starkes Erhitzen das gebildete Kaliumnitrit in Aetzkali übergeführt und die Prüfung illusorisch wird.

Sicherer, wenn auch etwas weniger scharf, aber für pharmaceutische Zwecke mehr als ausreichend, lässt sich die Anwesenheit von Kaliumnitrat im Kaliumchlorat durch Ueberführen der Salpetersäure in Ammoniak durch nascirenden Wasserstoff in stark alkalischer Lösung feststellen. Zu diesem Zwecke bringe man 1 g Kaliumchlorat, etwas (ca. 2 g) Aetzkali in Stangen, etwas Zink- und Eisenfeile in einen Reagircylinder und übergiesse den Inhalt desselben unter Abspülung der Glaswandungen mit ca. 5 ccm destillirten Wassers. Hierauf werde das Reagensglas mit angefeuchtetem Curcumapapier bedeckt und über einer Spiritus- oder Gasflamme vorsichtig erwärmt. Die Flüssigkeit werde ungefähr 3 Minuten mit der Vorsicht in schwachem Sieden erhalten, dass der sich bildende Schaum das Curcumapapier nicht berührt. Tritt nach Ablauf dieser Zeit eine Braunfärbung des Curcumapapiers nicht ein, dann enthält das Kaliumchlorat weniger als $^1/_{20}$ pCt. (1 : 2000) Kaliumnitrat. Durch einen gleichzeitig auszuführenden Controlversuch kann man sich leicht von der Reinheit der angewandten Reagentien überzeugen. (*Pharm. Centralh.* 28, *533 und Pharm. Zeit.* 32, *637.*)

Bereitung von reinem β-Naphtol. — Das zum medicinischen Gebrauche dienende β-Naphtol wird von den Fabriken in Form hübscher Krystallschüppchen geliefert, hat aber einen unverhältnissmässig hohen Preis. Nach B. Fischer kann man es sich in ebensolchen Krystallen, in völlig reinem Zustande und viel billiger selbst herstellen, wenn man gewöhnliches Handelsnaphtol aus heissem Petroläther oder Benzin umkrystallisirt. (*Pharm. Zeit.* 32, *631.*)

Liquor Ferri albuminati. — Zu den früher (vergl. vorletztes Heft des Archivs) gegebenen Vorschriften zu Liquor Ferri albumin. folgt nachstehend eine von E. Dieterich ausgearbeitete Vorschrift, welche äussert einfach ist, dabei aber einen vorzüglichen, dem Drees'schen Präparat völlig gleichkommenden Liquor liefert und deshalb bestens empfohlen werden kann:

3 g trocknes Hühnereiweiss löst man in 30 g Aqua Cinnamomi, anderseits verdünnt man 12 g Liquor Ferri oxychlorati mit 40 g Wasser und 12 g Spiritus; beide Flüssigkeiten mischt man, setzt sofort 1 g Liquor Ammonii caustici, den man vorher abwog, hinzu und agitirt, bis die Mischung eine gleichmässige aber trübe Lösung vorstellt. Man decanthirt nun und colirt.

Die so bereitete Eisenalbuminatlösung bildet ein rothbraunes öliges Liquidum von alkoholischem zimmtartigem Geruch, süssem Geschmack und schwach alkalischer Reaction. Sie ist mit Wasser in jedem Verhältniss

mischbar, aus der wässrigen Lösung wird weder durch Alkohol, noch durch Erhitzen das Albuminat ausgeschieden. Dagegen erfolgt diese Ausscheidung durch Zusatz einer genügenden Menge conc. Kochsalzlösung. Durch Zusatz von Säure (Salzsäure) erfolgt zunächst Abscheidung des Albuminates, ein weiterer Zusatz von Säure führt es jedoch wieder in gelösten Zustand über. Mit Milch, Chylus und anderen albuminhaltigen Flüssigkeiten muss sie sich mischen lassen, ohne dass Gerinnung oder Fällung eintritt. Auf diesen letzteren Umstand ist ein ganz besonderes Gewicht deswegen zu legen, weil das Präparat sehr häufig, fast immer mit Milch vermischt verabreicht wird. (*Pharm. Zeit.* **32**, *659.*)

Der Nachweis von Jod im Harn gelingt nach C. Schwarz auch ohne vorhergegangene Concentration des Harns leicht, wenn man die Reaction mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure in folgender Weise ausführt: 10 ccm des fraglichen Harns werden mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 5) vermischt, mit 5 Tropfen einer 1 procentigen, frisch bereiteten Stärkelösung versetzt und umgeschüttelt; diesem Gemisch wird nun aus einer Bürette tropfenweise eine 1 procentige Kaliumnitritlösung unter Umschwenken des Reagensglases zugelassen; bei Anwesenheit von Jod tritt schon nach dem ersten Tropfen eine mehr oder weniger intensive Violett- resp. Blaufärbung der Flüssigkeit ein, welche auf Zusatz eines Tropfens $^1/_{10}$-Natriumthiosulfatlösung sofort verschwindet.

Diese Reaction ist äusserst empfindlich, noch empfindlicher, namentlich bei sehr geringen Mengen Jod, ist die unter gleichen Bedingungen auszuführende Schwefelkohlenstoffprobe, nur muss nach Zulassen eines jeden einzelnen Tropfens Kaliumnitritlösung der mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoffs versetzte Harn kräftig geschüttelt werden; bei Anwesenheit der geringsten Spuren von Jodverbindungen färbt sich der Harn rosa und die sich abscheidenden Tropfen Schwefelkohlenstoff röthlich bis violett.

Verf. hat eine grosse Anzahl der verschiedensten Harne untersucht und stets positive Resultate erhalten, ganz gleichgültig, in welcher Form das Jod dem Organismus einverleibt worden war, ob innerlich in Form von Jodpräparaten oder äusserlich angewandt als Jodtinctur, Jodoformcollodium, Jodoformbacillen, Jodoformverbandstoffen, Jodoform-, Jod- und Jodkaliumsalben. (*Pharm. Zeit.* **32**, *631.*)

Das Stossen bei Destillationen. — Im Aschluss an den von E. Reissmann gemachten Vorschlag (vergl. S. 970) behufs Verhinderung des Stossens bei Destillationen, macht E. Dannenberg darauf aufmerksam, dass für den genannten Zweck der Asbest sehr brauchbar sei. Derselbe ist schwer genug, um in allen Flüssigkeiten unterzusinken, ist, wie Sand oder Glaspulver, indifferent gegen alle, legt sich nicht, wie diese, schwer an den Boden (wodurch manchmal erst recht Stossen entsteht), sondern bleibt locker, befördert durch seine unzähligen feinen Spitzen die Dampfbildung und — ist billiger als Platindraht. (*Pharm. Centralh.* **28**, *536.*) *G. H.*

Physiologische Chemie.

Ueber das Verhalten des Tyrosins zur Hippursäurebildung von K. Baas. Durch die Untersuchung der Fäulnissproducte des Eiweisses und dessen Spaltungsproducte, des Tyrosins und der Phenylamidopropionsäure, ist festgestellt worden, dass Phenol, Kresol, Oxyphenylessigsäure und Oxyphenylpropionsäure, Zersetzungs- und Umwandlungsproducte des Tyrosins sind. Ausser diesen Phenolderivaten treten bei der Fäulniss von Eiweiss regelmässig zwei Säuren auf, welche als Muttersubstanzen der Hippursäure (und der Phenacetursäure) erkannt worden sind, die Phenylpropionsäure und Phenylessigsäure. Die Hippursäure (und Phenacetursäure) ist beim Fleischfresser ausschliesslich auf die beiden zuletzt genannten Fäulnissproducte zurückzuführen, bei Pflanzenfressern scheint es jedoch, dass die sehr

beträchtlichen Hippursäureausscheidungen auch aus gewissen in der Pflanzennahrung enthaltenen aromatischen Stoffen (z. B. Chinasäure) herrühren. Die Bildung der Phenylpropionsäure und Phenylessigsäure bei der Fäulniss der Phenylamidopropionsäure, welche, nach Schultze und Barbieri, ein Spaltungsproduct der Eiweisskörper ist, entspricht in jeder Hinsicht derjenigen der Oxyphenylpropionsäure und der Oxyphenylessigsäure aus dem Tyrosin. Ausser diesen Analogien der Bildung der Phenolderivate und der Hippursäure, bez. der Phenylpropionsäure und der Phenylessigsäure, hat man noch engere Beziehungen zwischen beiden Prozessen vermuthet. Salkowsky schloss aus seinen bez. Versuchen, dass Phenylpropionsäure aus dem Tyrosin durch die Lebensthätigkeit der Spaltpilze gebildet werden könne, d. h. dass nicht bloss die Phenylamidopropionsäure, sondern auch das Tyrosin als Quelle der Hippursäurebildung anzusehen sei. Diese Schlussfolgerung wurde von Schotten und Baumann auf Grund ihrer Versuche bestritten, nach denen es den Anschein gewann, dass das Tyrosin bei der Hippursäurebildung gänzlich unbetheiligt sei. Nun hatten zwar Brieger, Blendermann und Schotten die Schicksale des Tyrosins unter dem Gesichtspunkte der Bildung von Phenolderivaten eingehend studirt und Baumann hat nach Eingabe von Tyrosin im Harn von Menschen, vom Hunde und von Kaninchen keine Vermehrung der Hippursäureausscheidung konstatiren können, doch liegen genaue, quantitative Bestimmungen der Hippursäureausscheidung bei Tyrosin-Zufuhr bis jetzt nicht vor und aus diesem Grunde hat Verf., um diese Frage der Entscheidung näher zu bringen, die noch fehlenden Versuche angestellt. Das Ergebniss derselben ist Folgendes: 1) das Tyrosin erleidet nicht immer im Darm vom Menschen diejenigen Fäulnisszersetzungen, welche, wie Brieger und Blendermann gefunden haben, zur Vermehrung der Phenol- und Kresol-Ausscheidung, sowie der Oxysäuren führt, sondern dass trotz reichlicher Gegenwart von Spaltpilzen im Darm die völlige Resorption des Tyrosins stattfinden kann; 2) die normale Hippursäure-Production, welche während der ganzen Dauer der Versuche nahezu constant blieb, erfolgt unabhängig von dem im Darm vorhandenen Tyrosin. Die Fäulniss der Phenylamidopropionsäure kann daher unter anderen Bedingungen erfolgen, als die des Tyrosins. (*Z. f. physiol. Chem. XI. 6.*)

Zur Kenntniss der Pettenkofer'schen Gallensäurereaction von F. Mylius. Die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction besteht bekanntlich in der Blutrothfärbung einer erwärmten Mischung von Cholsäure mit Rohrzucker und Schwefelsäure. Doch liefert diese Reaction nicht bloss die Cholsäure, sondern auch die Choleïnsäure, die gepaarten Zuckersäuren und die Destillationsproducte der Cholsäure, dagegen färben sich mit diesem Reagens nicht: die Dehydrocholsäure, die Biliansäure, die Isobiliansäure und ihre stickstoffhaltigen Derivate. Man kennt die Ursache der Rothfärbung nicht, doch ist man zu der Vermuthung geneigt, da die sich mit dem Reagens rothfärbenden Säuren Hydroxyle enthalten, die anderen nicht, dass diejenige Atomgruppe, auf welche die Reaction zurückgeführt werden muss, entweder freie Hydroxyle enthält oder derselben zu ihrer Entstehung bedarf. — Verf. ist der Meinung, dass die Pettenkofer'sche Gallenreaction auf der Einwirkung des Furfurols beruht. Man wisse seit Döbereiner, dass Furfurol aus Zucker, verdünnter Schwefelsäure und Braunstein gebildet werde und Emmel habe gefunden, dass auch ohne Braunstein, nur aus Zucker und verdünnter Schwefelsäure, Furfurol entstehe. Der Zucker veranlasse nicht die Farbenreaction, sondern eine flüchtige Substanz, denn die Reaction könne auch mit dem Destillate ausgeführt werden, welches aus Zucker und mässig verdünnter Schwefelsäure gewonnen werde; Aceton, Mesityloxyd und Phoron, welche bei diesem Prozesse ebenfalls entständen, seien an der Farbenreaction nicht betheiligt, das Furfurol aber gebe dieselbe in der ausgezeichnetsten Weise. Verfasser führt dann noch eine Reihe von Substanzen auf, welche ausser der Cholsäure die Eigenschaft zeigen, sich mit Furfurol und Schwefel-

säure roth zu färben: Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Allylalkohol, Trimethylcarbinol, Dimethyläthylcarbinol, Amylalkohol, Oelsäure, Petroleum. (*Z. f. physiol. Chem. XI. 6.*) *P.*

Therapeutische Notizen.

Das Methylenchlorid als Narkotikum von Dr. Eichholz und Prof. Dr. Geuther. Obgleich das Chloroform ($CHCl^3$) ein vortreffliches Narkotikum ist, so sind seine Nebenwirkungen sehr unangenehm, ja gefährlich und ist man daher, wenn auch bis jetzt ohne günstigen Erfolg, bemüht gewesen, dasselbe durch ein anderes besseres Mittel zu verdrängen. Die Untersuchungen über die Ursache der gefährlichen Nebenwirkungen des Chloroforms haben erwiesen, dass sein hoher Chlorgehalt dieselben verursache und dass überhaupt die Grösse des Chlorgehaltes in directem Verhältniss zur Schädlichkeit der Verbindung stehe, denn es ist der Vierfach-Chlorkohlenstoff (CCl^4) in seinen Wirkungen viel giftiger, dagegen das Methylenchlorid ($CH^2 Cl^2$) viel weniger gefährlich als das Chloroform. Nach Feststellung dieser Thatsache durfte zu erwarten sein, dass das Methylenchlorid das Chloroform aus der medizinischen Praxis verdrängen würde; — dennoch ist das nicht geschehen. Woran liegt dies? —

Die Verfasser führen zwei Gründe für diese Erscheinung an: einmal seien die Wirkungen des Methylenchlorid von Richardson, welcher dasselbe im Jahre 1867 zuerst als Anästhetikum verwandte, nach ihrer guten Seite hin ausserordentlich übertrieben worden. Zweitens sei das Präparat, welches als Methylenchlorid im Handel vorkommt, gar kein Methylenchlorid, sondern ein Gemenge von Methylalkohol und Chloroform.

Nach den Untersuchungen von Prof. Gutzeit ist das von J. Robbins & Co. in London unter dem Namen „Methylene“ in den Handel gebrachte Methylenchlorid ein Gemisch von 1 Theil Methylalkohol und 3.5 Theilen Chloroform und das von Kahlbaum-Berlin und Dr. Schuchard-Görlitz mit dem Namen „käufliches Methylenchlorid“, sowie das von Trommsdorff-Erfurt mit „Methylenchlorat. med.“ bezeichnete Präparat ein alkoholhaltiges Gemisch von 1 Theil Methylenchlorid (CH^2Cl^2) und 4 Theilen Chloroform ($CHCl^3$). Es ginge aus diesen Darlegungen hervor, dass reines Methylenchlorid als Anästhetikum bei Menschen bisher noch nicht angewendet worden sei. — Im Jahre 1881 sei eine von der medizinischen Fakultät der Universität Erlangen approbirte Dissertation von Wilhelm Panhoff „über die physiologischen Wirkungen des Methylenchlorid“ erschienen, welche wohl als die erste Arbeit zu bezeichnen ist, bei welcher zu den Versuchen reines Methylenchlorid verwendet wurde, was sich in Folge einer diesbezüglichen Anfrage bei Professor Dr. Filehne habe feststellen lassen. Um nun die Wirkungen des reinen Methylenchorids auf den thierischen Organismus zu prüfen und etwaige Differenzen dieses Mittels mit anderen Chlorkohlenstoffverbindungen, hauptsächlich mit Chloroform, festzustellen, wurden sehr umfassende Versuche mit Meerschweinchen angestellt und zwar:

1) Vergleichende Narkosen zwischen reinem Methylchlorid und Chloroform.

2) Vergleiche zwischen Chloroformalkoholmischungen und reinem Methylenchlorid.

3) Vergleiche zwischen reinem Methylenchlorid, englischem käuflichen „Methylene“ und Chloroform.

Es hat sich dabei herausgestellt, dass das reine Methylenchlorid das am wenigsten gefährliche, das Chloroform aber das giftigste ist.

Die Verf. haben in 30 Fällen das reine Methylenchlorid bei Menschen angewendet und constatirt, dass dasselbe durchaus nicht frei von den unangenehmen Nebenwirkungen sei, wie sie auch bei Chloroformnarkose vorkommen, aber es habe vor dem Chloroform den Vorzug grösserer Sicherheit, da die Circulation und Respiration lange nicht in demselben Maasse gefährdet

werden. Seiner allgemeinen Einführung hinderlich sei der hohe Preis desselben, da aber neuerdings die „Farbenfabriken von Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld" es zu einem viel billigeren Preise in den Handel bringen, so dürfte seiner Anwendung als allgemeines Anästhetikum an Stelle des Chloroform nichts mehr im Wege stehen.

Die Verf. fassen schliesslich die Resultate ihrer Untersuchungen in folgenden 4 Sätzen zusammen:

1) Das bisher als Methylenchlorid verkaufte Präparat ist eine Mischung von Chloroform und Methylalkohol.

2) Diese Chloroformmethylalkoholmischung ist dem reinen Chloroform zur Erzeugung von Narkosen vorzuziehen.

3) Das reine Methylenchlorid bewirkt die Narkose ebenso schnell und ebenso tief als beide obengenannte Präparate, ist aber in seiner Wirkung nicht ganz so nachhaltig.

4) Die Wirkung des reinen Methylenchlorids auf Cirkulation und Respiration ist bei weitem nicht so gefährlich, wie die der anderen beiden Präparate. (*D. M. Z. 1887/67.*)

Assiminin, von Prof. J. M. Lloyd als Hypnotikum empfohlen, ist das aus dem Samen von Asimina triloba, einer in Nordamerika wachsenden Pflanze, dargestellte weisse, geruch- und geschmacklose, in Wasser unlösliche, dagegen in Alkohol und Aether leicht lösliche Alkaloïd, welches mit Säuren bitterschmeckende lösliche Verbindungen giebt. Die salzsaure Verbindung ist die am schwersten lösliche, lässt aber die Reindarstellung und Krystallisation am leichtesten gelingen. (*D. M. Z. 1887/68.*) *P.*

Vom Auslande.

Einen Normaltropfenzähler glaubt Fleury stets zur Benutzung anstatt der Waage empfehlen zu sollen, wenn es sich um Dispensation kleiner Mengen starkwirkender Flüssigkeiten handelt. Wenn thunlich, sollte vor dem Abzählen der Tropfen die betreffende Flüssigkeit noch mit einer anderen indifferenten verdünnt werden. Das Tropfengewicht einer solchen Mischung muss natürlich ein- für allemal vor dem Gebrauche festgestellt werden. Dabei ist die Wahl des Verdünnungsmittels durchaus nicht immer gleichgültig. Angenommen, man wünsche eine zum Tropfenzählen bestimmte Lösung herzustellen, von welcher 40 Tropfen genau 0,5 g Phenol enthalten, so lässt sich eine solche aus Wasser, Weingeist und Carbolsäure in ganz verschiedenen Verhältnissen herstellen, da eben je nach den letzteren Gewicht und Volumen der einzelnen Tropfen verschieden ausfällt. Fleury empfiehlt eine Mischung von gleichen Gewichtstheilen Phenol und 60 procentigem Weingeist, weil eine mit stärkerem Alkohol bereitete zu leicht durch Verdunsten des letzteren zu phenolreich wird und ausserdem die Unterschiede im Tropfengewicht bei Sommer- und Wintertemperatur für starken Alkohol zu erhebliche sind. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 343.*)

Eine unreine Salzsäure besonderer Art ist wiederholt im Handel von Cynan beobachtet worden. Frei von Schwefelsäure und Arsen, enthält sie neben Eisenchlorid Spuren von Chlornatrium und Chlorcalcium, ausserdem aber Theersubstanzen. Die so verunreinigte Salzsäure rührt von der Sodafabrikation nach dem Verfahren von Schloesing und Rolland her. Die dabei über Kalk destillirten Laugen verlieren ihr Ammoniak und liefern ein Gemisch von Kochsalz und Chlorcalcium. Nachdem durch Einengen das Chlornatrium beseitigt ist, zersetzt man das Chlorcalcium durch Kieselsäure und überhitzten Wasserdampf. Die dabei freiwerdende Salzsäure wird in Thürmen aus säurefestem Material in der bekannten Weise condensirt. Nun sind aber die Innenwände dieser Thürme gewöhnlich getheert, um alle Fugen zu beseitigen und vollkommene Dichtung zu erzielen. Diese schützende Theer-

hülle wird dann von den Salzsäuredämpfen etwas angegriffen und dadurch eine gewisse Menge Theer in die Sammelbehälter geführt, wo er sich oft nicht vollständig abscheidet und so in die Handelssalzsäure gelangt. (*Répert. de pharm. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 400.*)

Extractum Filicis aethereum, von Daccomo genau untersucht, lieferte in der untenstehenden Art behandelt, die beigesetzten Ergebnisse:

Mit Aetherweingeist ausgezogen resultirte

- Löslicher Theil
  - Unlöslich in Wasser
    - Unlöslich in Alkohol von 95° . . . . Grünes Oel
    - Löslich in Alkohol von 95°
      - Unlöslich in KOH . . . . Wachs
      - Löslich in KOH (2:100)
        - Mit verdünnter H^2SO^4
          - fällt nicht aus . . . . Buttersäure
          - fällt . . . . Harz α, Harz β
        - In Aether aufgenommen
          - Nicht mit Wasserdampf destillirbar . . . . Aspidol-Oel, Gelbes Oel, Grünes Oel, Braunes Oel
          - Mit Wasserdampf destillirbar . . . . Aether. Oel
  - Löslich in H^2O
    - Nicht fällbar durch Bleiacetat . . . . Glycose
    - Fällbar durch Bleiacetat . . . . Tannin
- Unlöslicher Theil
  - Unlöslich in Kalilauge und kochendem Alkohol . . . . Holzsubstanz
  - Unlöslich in KOH, aber löslich in kochendem Alkohol . . . . . . $(C^{13}H^{26}O)^x$
  - Löslich in KOH (1 : 100) . . . . Filixsäure

(*Annali di Chim. e Farmacolog. 1887, Agosto, p. 69.*)

Ueber Extractum Belladonnae hat Bilteryst eine nicht ganz uninteressante Mittheilung veröffentlicht. Da die belgische Pharmakopöe gleich der deutschen die narkotischen Extracte und so auch das Belladonnaextract

aus den frischen Pflanzen bereiten lässt, so kann bei ungewöhnlich starkem Extractverbrauch der Fall eintreten, dass der Apotheker nach Aufbrauch seines Vorrathes vor die Alternative gestellt wird, entweder ein Extractum Belladonnae dem Handel zu entnehmen oder es aus trockenem Kraute zu machen. Um die Frage, in wie weit letzteres zulässig sei, zu beleuchten, hat der Genannte von ein und demselben Belladonnakraute 1 Kilo frisch verarbeitet, ein anderes Kilo bei 25° getrocknet, wobei 142 g verblieben, welche grob gestossen, mit Wasser auf 1 Kilo ergänzt, mit diesem 48 Stunden macerirt und dann wie frisches Kraut weiter behandelt wurden. In ersterem Falle betrug die Ausbeute 20 g, im zweiten zwischen 20 und 21 g, daneben zeigte sich, was doch die Hauptsache bleibt, der Atropingehalt keineswegs in dem aus trockenem Kraute bereiteten Präparate allzugering geworden. Er betrug bei dem pharmakopöischen frischen Extract 1,45 Proc., bei ein Jahr alt gewordenem 1,25 Proc., bei aus trockenem Kraut bereitetem frischem 1,27 Proc., bei gekauften endlich 0,5 Proc. Der Verfasser schlägt vor, von einem weniger als 1,25 Proc. enthaltenden Extract entsprechend mehr zu nehmen, also mit anderen Worten einen Normalgehalt gesetzlich festzustellen. (*Journ. de Pharm. d'Anvers*, *1887, Sept. p 411.*)

Natürlicher Eisenwein darf wohl als etwas Neues gelten und doch wird man diesen Namen einem im Departement Var in Frankreich gewachsenen Wein nicht vorenthalten können, da Sambuc, welcher diesen von amerikanischen Reben gekelterten Wein untersuchte, im Liter desselben nicht weniger als 0,11 g Eisenoxyd fand. Hiernach übertrifft der Eisengehalt dieses Weines denjenigen aller anderen bisher untersuchten Rothweine um das Vier- bis Sechsfache, denn der höchste bisher beobachtete Eisentartratgehalt betrug nicht über 0,13 g, was einem Eisenoxydgehalt von etwa 0,03 g im Liter ungefähr entspricht. Mit dem stärksten, d. h. am meisten Eisen enthaltenden natürlichen Stahlwasser verglichen, beträgt der Eisengehalt des letzteren etwa nur sechsmal so viel als die in dem von Sambuc untersuchten Weine gefundene Menge. Dass sich ein solcher Stahlwein einen grösseren und fröhlicheren Freundeskreis erwerben wird, als das stärkste Stahlwasser, steht wohl ebenso ausser Zweifel, als dass die Reclame für diesen Wundertrank nicht gespart werden wird. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 344.*)

Für ein Terpin-Elixir giebt Vigier die folgende Formel an: Vanillin 0,002 g und Terpin 0,5 g werden in einer heissen Mischung von je 7 g Glycerin und Alkohol von 95° gelöst, hierauf 7 g Mel depuratum zugesetzt und filtrirt. Dieses Elixir kann sowohl rein, als auch mit Wasser verdünnt gegeben werden. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 350.*)

Die Capacität von Medicinaloblaten für die am häufigsten in letzteren zu dispensirenden Mittel im Voraus zu kennen, ist entschieden angenehm, besonders für den Arzt, und deshalb eine Veröffentlichung von Mareau von Interesse, welcher durch directen Versuch bestimmte, wieviel von den in nachstehender Zusammenstellung genannten pulverförmigen Stoffen sich in den drei gebräuchlichen Grössen von Verschlussoblaten unterbringen lasse. Die jeweils dahinter stehende Zahl bezeichnet das die kleinste Oblatensorte füllende Gewicht in Grammen, während in die mittlere Sorte die doppelte, in die grosse die fünffache Menge gebracht werden kann.

Acetanilidum	0,15	Apomorphin (!?)	0,25
Acid. benzoic.	0,10	Bismut. salicyl.	0,30
Acid. salicylic.	0,10	Bismut. subnitric.	0,30
Acid. tannic. lev.	0,10	Bismut. tannic.	0,30
Aloë	0,20	Coffeïn.	0,15
Ammon. benzoic.	0,25	Coffeïn. valerianic.	0,20
Ammon. bromat.	0,50	Calc. benzoic.	0,30
Antipyrinum	0,20	Calc. hypophosphoric. . . .	0,50

Calc. phosphoric.	0,30	Magnesium carbonic.	0,10
Calc. sulfurosum	0,35	Magnes. lacticum	0,15
Camphor. monobrom.	0,35	Moschus	0,25
Carbo Ligni	0,10	Natrium benzoicum	0,25
Castoreum	0,20	Natrium bicarbonic.	0,45
Chinin. bisulfuric.	0,30	Natrium chloricum	0,75
Chinin. hydrobromic.	0,15	Natrium jodatum	0,25
Chinin. hydrochloric.	0,15	Natr. hypophosphoric.	0,35
Chinin. lactic.	0,15	Natr. hyposulfuros.	0,50
Chinin. salicylic.	0,15	Natr. phosphoricum	0,40
Chinin. tannic.	0,30	Natr. salicylicum	0,20
Chinin. valerianic.	0,30	Natr. sulfurosum	0,40
Colocynthidis	0,20	Pancreatinum	0,35
Cubebae	0,20	Papaïnum	0,10
Ferr. albuminat.	0,35	Pepsinum	0,30
Ferr. carbonic.	0,10	Podophyllinum	0,20
Ferr. citric. ammoniat.	0,40	Pulv. Ipecac. opiat. Ph. Gall.	0,35
Ferr. phosphoric.	0,30	Radix Ipecacuanh.	0,20
Ferr. pyrophosphoric.	0,30	Radix Rhei	0,20
Flores Koso	0,20	Resina Scammonii	0,20
Gutti	0,25	Salicinum	0,15
Hydrarg. chlorat. mit.	1,10	Secale cornutum	0,25
Kalium bicarbon.	0,55	Stibium oxyd. alb.	0,35
Kal. bromatum	0,65	Stib. sulfurat. rubeum	0,30
Kal. chloricum.	0,50	Sulfur depuratum	0,35
Kal. jodatum	0,65	Tartarus ferratus	0,30
Lithium benzoïcum	0,30	Tubera Jalapae	0,20
Lith. salicylicum	0,30	Zincum lacticum	0,40
Magnesia usta	0,20	Zinc. valerianic.	0,10

(*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 351.*)

Carbonate in den Pflanzen sind unter Benutzung von Chenopodium quinoa, Rumex acetosa, Oxalis stricta, Tropaeolum majus, Amarantus caudatus und Mesembryanthemum crystallinum zu den betreffenden Versuchen von Berthelot und André nachgewiesen worden. Diese fanden in den genannten Pflanzen neben freier Kohlensäure auch Carbonate und Bicarbonate, und zwar die ersteren sowohl in löslicher Form als Kalium- und Natriumcarbonat, als auch in unlöslicher als Calciumcarbonat. Das letztere ist in Chenopodium und Rumex vorherrschend. In diesen nimmt die absolute Menge der Carbonate während der Vegetationsperiode fortwährend zu, während das relative Gewicht der in der Pflanze überhaupt vorhandenen Kohlensäure von 55 auf $^{5}/_{10000}$ sinkt, um sich wieder auf $^{14}/_{10000}$ zu heben. Der Kohlensäuregehalt steigt bei der Aufbewahrung feuchter oder in Wasser liegender Pflanzen, ein Zuwachs, welcher grossentheils auf Rechnung von Gährungsprocessen zu setzen ist, während offenbar ausserdem auch Spaltungsprocesse als Folge einfacher Hydratirung eine Rolle dabei spielen. Noch rascher treten solche Vorgänge durch Einwirkung kochenden Wassers ein. Verschiedene Reactionen sprechen dafür, dass den Aethylcarbonaten ähnlich zusammengesetzte Verbindungen es sind, welche bei ihrer Umsetzung jene Carbonatbildungen veranlassen. Die Gegenwart der letzteren beschleunigt alle in der Pflanze stattfindenden Oxydationsvorgänge und beeinflusst das Verhältniss zwischen der aus der Luft aufgenommenen Kohlensäure und dem dahin abgegebenen Sauerstoff, während die Bildung wasserstoffreicher Pflanzenbestandtheile dadurch begünstigt wird. (*Ann. Chim. Phys. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 317.*)

Cortex et Semen Holarrhenae ist eine Bezeichnung, welche, wie es scheint, schon zu manchen Missverständnissen Veranlassung gegeben hat. Wenigstens sieht sich Blondel zu einer längeren Auseinandersetzung ver-

anlasst, worin er darauf hinweist, dass Linné s. Z. unter der Bezeichnung Nerium antidysentericum zwei Pflanzenarten zusammengefasst habe, welche später als Holarrhena antidysenterica und Wrightia antidysenterica unterschieden wurden, von denen nur die erstere die in ihrem Gattungsnamen ausgedrückte Heilwirkung besitzt, während leider diese letztere Bezeichnung auch für die gänzlich wirkungslose Wrightia beibehalten wurde. Um die Confusion voll zu machen, hat ein späterer Botaniker beide Bezeichnungen, also Holarrhena antidysenterica und Wrightia dysenterica geradezu als Synonyme erklärt. Neuerdings sucht man diese ärgerliche Verwirrung dadurch zu beseitigen, dass man für die betreffende Wrightiaspecies einen anderen Artnamen aufgestellt hat und dieselbe jetzt kurzweg als Wrightia Zeylanica bezeichnet. Das Conessin aber, der aus der wirksamen Droge hergestellte Reinstoff, stammt und kann nur erhalten werden aus Rinde und Samen der eigentlichen Holarrhena antidysenterica, welche auch als Cordex und Semen Holarrhenae Africanae im Handel gehen, obgleich dieselben aus Ostindien importirt werden. Eine Verwechselung wenigstens der Samen ist übrigens kaum denkbar, da diejenigen der Holarrhena äusserst bitter, diejenigen von Wrightia dagegen angenehm mild wie Haselnüsse schmecken. Dagegen muss man zur sicheren Unterscheidung der Rinden den mikroskopischen Querschnitt betrachten, welcher bei echter Rinde aussen weder Epidermis- noch Korkschicht, sondern ein Sklerenchymgewebe zeigt. Irrthümer beim Sammeln sind so gut wie ausgeschlossen, da die Wrightia fast nur auf Zeylon vorkommt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 391.*)

Fabiana imbricata ist bekanntlich eine in Chili heimische, den Nicotianeen zugehörige Solanee, dort unter dem Namen Pichi bei Leiden der Harnorgane verwendet, im Gesammthabitus dem Sadebaum ähnelnd, von kamillenartigem Geruch. Nivière und Liotard haben das bei 110° getrocknete und dabei allen Aromas beraubte Kraut im gepulverten Zustande mittelst successiver Extraction auf wesentliche Bestandtheile untersucht. Die Erschöpfung mit Schwefelkohlenstoff lieferte einen öligharzigen, durch Chlorophyll grün gefärbten Rückstand, welcher an verdünnte Säuren keinerlei alkaloïdartigen Körper abgiebt. Nachheriges Ausziehen des Pulvers mit 85 procentigem Weingeist ergiebt eine erst schön blau, und auf Zusatz von etwas Schwefelsäure violett fluorescirende Flüssigkeit, deren Verdunstungsrückstand von kochendem Wasser beinahe vollständig aufgenommen wird und damit eine Lösung liefert, welche nach Erhitzung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure Fehling'sche Lösung reducirt. Schliesslich giebt das auch mit Weingeist erschöpfte Pulver an heisses destillirtes Wasser Calciumtartrat und gummiartige Stoffe ab. In keinem der Auszüge können Alkaloïde nachgewiesen werden und es scheint nach Obigem, dass die Pflanze ihren Heilwerth einem dem Aesculin nahestehenden Glycosid verdankt. (*Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 389.*)

Thapsia villosa ist eine im Süden von Frankreich in unfruchtbaren Gebirgsgegenden ziemlich häufig vorkommende Pflanze. Da die artverwandte, in Algerien heimische Thapsia garganica ein Ingredienz zur Bereitung eines stark hautreizenden Sparadraps ist, so versuchten Heckel und Schlagdenhauffen, ob nicht obengenannte Thapsia villosa zu gleichem Zwecke verwendet werden könne. Sowohl die Blätter als auch ganz besonders die Wurzeln der Pflanze enthalten einen weissen Milchsaft, welcher freiwillig austritt und an den Wurzeln zu einer gelblichen, sehr scharf und brennend schmeckenden Harzmasse erhärtet. Reiner erhält man dieses scharfe Harz durch Ausziehen der getrockneten Wurzelrinde mit Petroläther und Verjagen des letzteren, während Ausziehen mit Alkohol und mit Chloroform noch zwei andere, weniger active Harze liefert. Doch steht auch jenes durch Ausziehen mit Petroläther gewonnene Harz in seiner Wirkung noch erheblich zurück gegen das aus Thapsia garganica dargestellte. Uebrigens meinen die genannten Autoren, dass gerade diese mildere und nicht wie bei dem aus

dem Harze von Thapsia garganica bereiteten Sparadrape mit unerträglichem Jucken begleitete, sich mehr auf eine Hautröthung beschränkende Wirkung der Thapsia villosa zu therapeutischen Versuchen einladen müsse. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 353, extr. de Nouv. Remid.*)

Das harzartige Araucariasecret hat bei einer eingehenden, von Heckel und Schlagdenhauffen ausgeführten chemischen Untersuchung wieder einmal mehr den Beweis geliefert, dass es keine Regel ohne Ausnahme giebt, denn während die ähnlichen Ausscheidungen aller anderen Coniferenarten Balsam, also Gemenge von Harz und ätherischem Oele sind und man daher geneigt war, diese Erfahrung auch auf die Secrete der Araucarien zu übertragen, so hat sich nun gezeigt, dass diese vielmehr Gummiharze darstellen. Im Wasserbade erwärmt, fliessen sie harzartig zusammen und verrathen durch den dabei auftretenden starken Geruch den Gehalt an ätherischem Oel, wovon denn auch aus 1150 g die Menge von 22 g durch Destillation gewonnen werden konnte. Dieses Oel ist linksdrehend, ein Hydrocarbür, geht bei 258—265° zu drei Viertheilen über, während der Rest zwischen 265° und 280° destillirt und etwa 5 Proc. als harzig-pechartige Masse zurückbleiben. Wird das Araucariasecret mit Alkohol behandelt, so nimmt dieser daraus ein auch in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Petroläther lösliches Harz auf, welches sich durch Wasserzusatz aus seiner alkoholischen Lösung fällen lässt. Der nach der Extraction mit Weingeist hinterbleibende Theil beträgt 25—40 Proc., wird vollständig von Wasser aufgenommen, aus dieser Lösung durch Weingeist wieder abgeschieden und zeigt alle Eigenthümlichkeiten der Gummiarten, verhält sich jedoch dem Barreswil'schen Reagens gegenüber reducirend und wird, mit Kalilauge heiss behandelt, gleich der Glycose braun. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 413.*)

Ueber den Kupfergehalt von Weinen, welche aus Trauben bereitet wurden, die eine Behandlung mit Kupfersalzen zur Beseitigung von Pilzkrankheiten erfahren hatten, veröffentlichen Sestini und Tobler eine längere Abhandlung, worin sie jedoch lediglich die von anderen Forschern gemachte Beobachtung bestätigen, wonach der Kupfergehalt solcher Weine die Menge von 0,00025 g im Liter niemals übersteigt, also der Gesundheit nicht nachtheilig sein kann. (*L'Orosi, 1887, Settembre, 289.*)

Die Weinklärung durch frisches Blut scheint, obgleich kein besonders appetitliches Verfahren, im schönen Frankreich eine häufig vorkommende Sache zu sein, wenigstens hat es Galtier für nothwendig gehalten, in einer Abhandlung die Academie auf die Gefahren aufmerksam zu machen, welche sich aus der Verwendung eines von tuberkulösen Thieren herrührenden Blutes zu dem erwähnten Zwecke für die Gesundheit der den betreffenden Wein geniessenden Menschen ergeben würden. Der Genannte hat nämlich auf dem Wege des Versuches erfahren, dass man unter Umständen durch Einimpfen eines Weines oder verdünnten Weingeistes, welcher mit Tuberkelsubstanzen gemischt war, Thiere tuberkulös machen kann. Die Uebertragung gelang stets, wenn nur wenige Tage seit Hinzufügung der tuberkulösen Theile zum Weine verflossen waren, während nach einer Woche nur selten noch die Impfungen sich erfolgreich erwiesen. Ausserdem war es in solchen Fällen nöthig, den Bodensatz des Weines aufzurütteln, so dass es scheint, dass sich die Bacillen mit anderen Stoffen bald ablagern. Mischungen von gleichen Theilen Weingeist und Wasser enthielten auch noch nach drei Tagen übertragungsfähige Tuberkelbacillen, dagegen tödtete 90procentiger Weingeist dieselben in verhältnissmässig kürzerer Zeit. Im Ganzen erscheint die Gefahr des Tuberkulöswerdens durch mit tuberkulösem Blut geklärten Wein ziemlich beschränkt. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 310.*)

Die Fälschung von Obstbranntwein, vorab solchem, welcher aus Apfel- oder Birnwein destillirt werden soll, scheint neuerdings in Frankreich,

wo die Obstbranntweine vielfach als sehr gesundes Getränk gelten und theilweise dem eigentlichen, dem Weinbranntwein vorgezogen werden, sehr im Schwung zu sein. Wenigstens veröffentlicht Labiche über diesen Gegenstand eine längere Auseinandersetzung, woraus man erfährt, dass anstatt Cider- und Birnbranntwein dort verkauft werden Mischungen von 1 Theil Apfelbranntwein mit 4 Theilen auf etwa 50° verdünntem Weingeist, ferner ein verdünnter Spiritus, welchen man in den Fässern von Cider auf dessen Hefe hat lagern lassen, sodann das Macerationsproduct der Pressrückstände vom Apfelwein mit verdünntem Weingeist und endlich letzterer nur mit den betreffenden Bouquetessenzen aromatisirt. Die ein hohes Alter des Branntweins beweisende gelbliche Färbung wird durch Digeriren mit Eichenholzspähnen oder durch Caramelzusatz künstlich erzeugt. Letzteren kann man nachweisen durch Ausschütteln des verdünnten gelblichen Branntweins mit Aether und Schütteln des abgehobenen Aethers mit Salmiakgeist, welcher sich bei Anwesenheit des echten aus dem Eichenholz der Fässer herrührenden Farbstoffes gelb färbt, sonst aber farblos bleibt. Im Uebrigen ist die Geschmacks- und Geruchsbeurtheilung des Getränks und seines Verdunstungsrückstandes maassgebend, eventuell auch der Nachweis von Salzen des zur Verdünnung des Sprits benutzten Wassers. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 385.*)

Als Bandwurmmittel wird neuerdings von Campi das Thymol empfohlen und zwar in der Gesammtgabe von 6 g, welche in 12 Dosen, jede zu 0,5 g in Pausen von einer Viertelstunde gereicht wird. Am Vorabend lässt Campi 20 g Ricinusöl, aber keinerlei Nahrung nehmen, worauf dann am andern Morgen in der eben angegebenen Weise Thymol und nach dessen letzter Gabe sofort eine zweite Portion Ricinusöl von 20 g gegeben wird. (*Journ. de méd. de Par. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 402.*)

Die Uebertragbarkeit von Tuberkelbacillen ist von Galtier nach allen Seiten hin studirt worden, wobei derselbe die ausserordentliche Resistenz dieses Giftes allenthalben constatirt hat, ebenso wie seine Verbreitung. Selbst der Muskelsaft kann Träger von Tuberkelbacillen sein und damit scheint auch der Genuss derartigen nicht genügend durchgekochten Fleisches entschieden gefährlich. Temperaturen, wie sie im Innern eines grossen, am Spiess gebratenen Stückes Fleisch erreicht werden, genügen nicht zur Tödtung der Tuberkelbacillen und es konnten durch Einimpfung solchen aus der Mitte eines Bratens entnommenen Fleischsaftes Meerscheinchen tuberkulös gemacht werden. Durch directe Versuche im Glasrohr wurde erwiesen, dass eine 10 Minuten andauernde Erwärmung auf 70° die Bacillen nicht tödtet. Gerade so wenig konnte eine Sterilisation durch vollständiges Austrocknen des Fleisches bei 30°, noch durch Einsalzen mit Zusatz von 40 Proc. Salz erreicht werden. Ebenso zeigte sich wochenlanges Verweilen der Fleischstücke in stehendem oder fliessendem Wasser von 3—8° ungenügend zur Beseitigung der Bacillen. Sie blieben selbst noch lebensfähig, wenn das sie beherbergende Fleisch in volle Fäulniss übergegangen war. Endlich blieb die Inficirungsgefahr auch bestehen bei tagelang andauernden Temperaturen von — 3 bis — 8°, selbst dann, wenn man diese wechseln liess mit solchen von + 8°. Es ist daher vollständigste Desinfection aller von tuberculösen Thieren herrührenden Stoffe zu verlangen. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 308.*)

Der Indigobacillus ist gefunden und damit durch Alvarez ein neuer Baustein dem immer mächtiger emporsteigenden Gebäude der Bacteriologie hinzugefügt worden. Wird der Auszug der Indigopflanze unter Luftzutritt sich selbt überlassen, so findet nach wenigen Stunden schon an der Oberfläche eine Umwandlung, Oxydation des Chromogens in Indigblau statt, welches ein Häutchen an der Oberfläche bildet. In diesem Häutchen findet man mit dem Mikroskop eine Menge verschiedener Mikroben und unter ihnen

einen bestimmten Bacillus, welcher in seiner Form demjenigen von Rhinosclerom und Pneumonie sehr ähnelt, und in sterilisirte Auszüge der Indigopflanze nach vorheriger Isolirung durch Reinculturen verbracht, dort alsbald die Bildung von Indigblau hervorruft. Merkwürdig ist, dass auch jene beiden pathogenen Bacillen gleichfalls die Vergährung des glycosidischen Indigchromogens zu Indigblau hervorzurufen vermögen und umgekehrt der Indigobacillus auch als pathogener Pilz erscheint, denn damit geimpfte Meerschweinchen gehen spätestens innerhalb 48 Stunden, meist aber viel früher zu Grunde. Wird dann durch Einstich dem so zu Grunde gegangenen Thier Blut oder Lymphe entnommen, so kann damit sofort wieder Reincultur von Indigobacillus erzielt werden, womit sich ohne Weiteres wieder Indigogährung hervorrufen lässt. Der Indigobacillus zeigt verschiedene Form und Grösse, bald erscheint er rundlich, bald gestreckt und zwischen 1,5 und 3 Mikromillimetern schwankt sein Durchmesser. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 414.*)

Dass der **Bacillus anthracis** sich im Körper des Schweins entwickeln kann, ist eine heute feststehende Thatsache. Es schien nun Peuch interessant, zu erfahren, inwieweit das übliche Salzen des Fleisches die Ansteckungsmöglichkeit durch solches Fleisch beeinflusse. Er entnahm daher dem frischen Schinken eines an Anthrax zu Grunde gegangenen Schweines eine Schnitte und impfte von dem ausgepressten Fleischsafte eine Anzahl von Meerschweinchen und Kaninchen Mengen von 0,4—0,8 ccm ein. Sie alle gingen in kurzer Zeit zu Grunde. Der ganze Schinken wurde dagegen unter völliger Bedeckung mit Kochsalz sechs Wochen hindurch eingesalzen und der nach dieser Zeit aus dem zuvor in destillirtem Wasser ausgesüssten Fleisch gepresste Saft wieder zu Thierimpfungen benutzt. Jetzt fielen die Resultate ganz anders aus. Bei keinem der geimpften Thiere trat Anthrax auf. In einer mit dem Fleischsafte versetzten sterilisirten Nährbouillon entstanden zwar innerhalb weniger Stunden bei 30° Massen von sich lebhaft bewegenden Micrococcen und Bacillen, allein auch die Impfung mit diesen führte nicht zu Anthrax. Schon unvollständiges, nur 14tägiges Salzen des Fleisches schwächt die Intensität des Anthraxvirus so erheblich ab, dass von 3 mit dem alsdann ausgepressten Fleischsaft geimpften Kaninchen nur ein einziges an Anthrax zu Grunde ging; wohl aber erlagen alle Meerschweinchen. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. de et Chim. 1887, Tom. XVI, p. 373.*)

Die Handelspeptone sind bekanntlich durchaus nicht gleichzusammengesetzte Präparate, sondern wechseln nicht unerheblich bezüglich ihres Gehaltes an Wasser, Fett, Gesammtstickstoff, ganz besonders aber auch bezüglich der Art der darin vorhandenen Eiweisskörper; Letztere sind theils sog. Propepton oder Hemialbumose, theils eigentliches oder Mesopepton. Zur Bestimmung dieser Eiweisssubstanzen dienen nun aber verschiedene Methoden, indem das Propepton bald durch phosphorwolframsaures Natrium, bald durch Natriumchlorid oder Magnesiumsulfat gefällt wird. Die erhaltenen Zahlen fallen dann aber recht ungleich aus und hieraus erklären sich zum Theil die vielen Streitigkeiten über den relativen Mehr- oder Minderwerth der einzelnen Handelsmarken. König erklärt daher eine internationale Verständigung über einheitliche Untersuchungsmethoden der Handelspeptonpräparate für dringend wünschenswerth. (*Revue internationale des falsifications des denrées alimentaires, 1887, pag. 12.*)

Zwischen der Vegetation und der Malaria hat man nicht nur schon oft einen Zusammenhang in dem Sinne vermuthet, dass man Auftreten von Malaria auf einen Mangel an Vegetation im Allgemeinen oder auf ein Fehlen bestimmter Gewächse schob, sondern man hat auch direct versucht, die schlechten Gesundheitsverhältnisse gewisser Gegenden durch Anpflanzung bestimmter Gewächse zu verbessern und glaubte z. B. so in Italien und Algier mit Eucalyptusbäumen vorzügliche Resultate erzielt zu haben. Nun

berichtet aber neuerdings Crudeli ganz widersprechende Beobachtungen. Hiernach sind in dem von den Trappisten beholzten Bezirke Tre Fontane in der römischen Campagna Malariaerkrankungen in den letzten fünf Jahren so massenhaft vorgekommen, dass die römischen Spitäler von dahin verbrachten Arbeitern überfüllt waren. Ferner ist festgestellt worden, dass inmitten der australischen Eucalyptuswälder die Sumpffieber so recht eigentlich zu Hause sind. Dagegen sind letztere in Prima Porta bei Rom verschwunden, nachdem man die dortigen Ackerfelder in Dauerwiesen umgewandelt hatte. Crudeli meint, worauf es vor Allem ankomme, das sei die Beseitigung der trockenen, nackten, staubgebenden Bodenflächen, da mit dem Staub die gefährlichen Microben verbreitet würden. Die Eisenbahngesellschaften jener Malariadistricte schützen ihre Angestellten vor dieser Krankheit durch prophylaktische Behandlung mit mässigen Arsenikdosen. (*Rev. sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 403.*)

Die Gesundheitsgefährlichkeit von Nickelgeräthen zum Küchengebrauch ist gewissermaassen formell proclamirt worden, indem die oberste Sanitätsbehörde in Oesterreich deren Benutzung verboten hat. Um festzustellen, in wie weit ein derartiges Verbot sachlich gerechtfertigt erscheine, hat Van Hamel Roos eine Reihe von Thierversuchen angestellt, deren Ergebnisse aber auch nicht den leisesten Anhaltspunkt für eine Rechtfertigung jenes Verbotes ergeben haben. Bei seinen, sowie bei Versuchen von Schulz und Zwaardemaker empfingen Hunde von etwa 5—7 Kilo Körpergewicht wochenlang täglich 0,5 g Nickelacetat, ohne dass sich auch nur das geringste Uebelbefinden oder eine Abnahme der Lust zum Genusse der mit Nickelsalzen versetzten Speisen gezeigt hätte, die Thiere nahmen vielmehr an Körpergewicht namhaft zu, und wäre es daher doppelt wünschenswerth, über die Gründe, welche jenes Verbot hervorgerufen haben, bald Näheres zu erfahren. (*Revue internationale des falsifications des denrées alimentaires, 1887, p. 31.*)

Die Wirkung des Scopoleïns, bekanntlich ein aus der Solanacee Scopolia japonica hergestelltes Alkaloïd, ist von Marfori und Sartori untersucht worden. Sie fanden die Wirkung auf das Auge mit derjenigen des Atropins übereinstimmend, constatirten Herabsetzung der Temperatur und Athemfrequenz, sowie Erhöhung der Pulsfrequenz, konnten aber weder durch grössere, noch kleinere Dosen Somnolenz hervorrufen. Sie schliessen daraus, dass die von anderer Seite ausgesprochene Ansicht, man habe es in dem Scopoleïn nur mit einem Gemische von Hyoscyamin und Hyoscin zu thun, unrichtig sei, da die schlafbringende Wirkung der beiden letzteren Alkaloïde ja bekannt ist. Die Vergiftungserscheinungen, welche einerseits mit dem aus Scopolia japonica hergestellten Scopoleïn, andererseits mit dem Extract von Scopolia mutica erhalten wurden, waren dagegen in solchem Grade übereinstimmend, dass die Gegenwart des genannten Alkaloïds auch in letzterer Pflanze als sicher angenommen werden muss. (*Annali di Chim. e Farmacolog. 1887, Agosto, p. 90.*)

Innerlicher Thymolgebrauch zum Zweck einer Desinfection des Intestinaltractus ist von Martini versucht worden und zwar in einer Reihe von mit Diarrhoe verknüpften Darmkrankheiten, um zu sehen, ob sich auf diesem Wege eine vollständige Desinfection erzielen lasse, wozu das Thymol mit Rücksicht auf seine äusserst geringe Löslichkeit sich besonders gut zu eignen scheine. Nach dem Vorgang von Albertoni richtete er bei diesen Versuchen sein Hauptaugenmerk auf den Phenolgehalt des Harns als einen Beweis unvollständiger Desinfection des Darms. Bei zahlreichen Fällen von chronischem Darmkatarrh, Diarrhoen der Phthisiker und Marastischer waren die Ergebnisse bei Verwendung von 2 g Thymol im Tag günstige, der Phenolgehalt des Harns verschwand nahezu oder vollständig, auch konnte die Dosis auf die allerdings enorme Höhe von 8 g pro die ohne irgend welche Nachtheile gesteigert werden. (*Ann. Un. di Med. p. Ann. Chim. Farmacol. 1887, Agosto, p. 144.*)

Ueber den Mechanismus der Caffeïnwirkung bei Herzkrankheiten hat Coppola eine umfassende Arbeit veröffentlicht, deren Resultate man am besten begreift, wenn man das Wesen der Digitaliswirkung mit in Betracht zieht. Die Blutcirculation kann durch zwei verschiedene Momente beschleunigt, die Herzarbeit auf doppelte Weise begünstigt werden, nämlich einerseits durch Anregung der Contractionen des Herzmuskels unter Erhöhung des arteriellen Druckes, andererseits durch Erweiterung der Gefässe, besonders der Capillaren. Während dort eine Verdoppelung des Druckes nöthig ist zur Verdoppelung des Blutumlaufs, so wird hier schon durch eine Vergrösserung des Gefässdurchmessers um ein Fünftel der gleiche Erfolg erzielt. Die Digitaliswirkung besteht nun eben in jener Erhöhung des arteriellen Druckes, von dessen erhoffter Wirkung aber ein Theil durch gleichzeitig verursachte Gefässcontraction wieder verloren geht, während umgekehrt das Caffeïn die Capillaren erweitert, daneben aber noch die Thätigkeit des Herzmuskels mässig erregt. Wo also in Folge starker Degeneration des letzteren diesem der durch Digitalis erzeugte hohe Druck nicht zugemuthet werden darf, greift man zu Caffeïn, welches dann oft noch geradezu wunderbare Erfolge hervorbringt. (*Annali di Chim. e Farmacolog. 1887. Luglio, p. 10.*)

Die Beziehungen der Muskelarbeit zum Athmungschemismus suchten Hanriot und Richet zu ergründen. Sie fanden, dass für eine Arbeitsleistung von 100 Kilogrammmetern 11 Liter Luft mehr als im Zustand der Ruhe inspirirt, dabei 300 ccm Sauerstoff mehr absorbirt und 400 ccm Kohlensäure mehr abgegeben werden. Man nimmt an, dass die letztere das directe Oxydationsproduct der Glycose sei. Da nun aber weder diese, noch andere Kohlehydrate sich reichlich genug im Organismus vorfinden, um diese Mengen von Kohlensäure sofort liefern zu können, so wird die Glycose vielmehr nur als ein Zwischenproduct zwischen den Fetten und der Kohlensäure betrachtet werden dürfen. Jedoch lehrt das Verhältniss zwischen dem Plus von Sauerstoff und Kohlensäure bei dem Athmungszuwachs, dass die chemische Gleichung der Muskelcontraction doch ein verwickelterer Process sein muss, als die einfache Oxydation von Glycose oder Glyceriden. Berechnet man übrigens das mechanische Aequivalent derjenigen Wärmemenge, welche der zur Erzeugung des bestimmten Kohlensäurevolums erforderlichen, also oxydirten Glycose entspricht, und vergleicht dasselbe mit der durch den Menschen geleisteten Arbeit, so findet man, dass der wirkliche Nutzeffect der menschlichen Köpermaschine nur 1/[illegible] der theoretischen Leistungsfähigkeit beträgt. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 329.*)

Der toxicologische Nachweis der Oxalsäure begegnet nach Vitali einer ähnlichen Schwierigkeit, wie derjenige von Salzsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure, für welche drei der Genannte schon früher den Beweis erbracht hat, dass sie unter Umständen theils lösliche, theils unlösliche Verbindungen mit den Albuminkörpern eingehen, worauf im Gange der Untersuchung Rücksicht genommen werden muss, will man sich nicht der Gefahr eines Irrthums aussetzen. Als 300 g zerhacktes Fleisch mit 2 g Oxalsäure, in Wasser gelöst, gut gemengt und 24 Stunden in Berührung gelassen wurde, so konnte zwar dem Brei durch achtmalige, je drei Stunden dauernde Digestion mit absolutem Alkohol scheinbar alle Oxalsäure entzogen werden, da der letzte Auszug keine Oxalsäure mehr enthielt, allein der so behandelte Fleischbrei gab nahher an Wasser eine Substanz ab, welche aus der durch Einengen concentrirten Flüssigkeit durch Weingeist gefällt wurde und sich als eine Verbindung von Oxalsäure mit einem Proteïnkörper zu erkennen gab. Ja sogar jetzt enthielt die Fleischsubstanz noch eine Oxalsäureverbindung, welche ihr erst erst durch gelindes Erwärmen mit einer Lösung von Natriumbicarbonat entzogen werden konnte, weshalb man stets in gerichtlichen Fällen diese drei Extractionswege benutzen soll. (*L'Orosi, 1887, Agosto, p. 263.*)

Gesundheitsschädliche Milchproducte werden nach Galtier sicher erhalten, wenn zu ihrer Fabrikation die Milch tuberkulöser Kühe verwendet wird, ganz besonders dann, wenn das Euter selbst tuberkulös geworden ist. Es hat sich hauptsächlich bei der da und dort üblichen Fütterung von Schweinen und Geflügel mit Molken gezeigt, dass bei der Labbehandlung der Milch tuberkulöser Kühe das Tuberkelgift nicht alterirt wird, sondern in die Molke gelangt und durch deren Genuss andere Geschöpfe inficirt. Ja sogar für Käse ist Gleiches beobachtet worden und zwar sowohl für frischen als auch für trockenen gesalzenen. Unter solchen Umständen gebietet es die Vorsicht, von jeder Verwendung der Milch tuberkulöser Kühe zu Ernährungszwecken des Menschen gänzlich abzusehen und dieselbe höchstens zur Fütterung von Thieren und auch da nur im abgekochten Zustande zu verwenden, da die Uebertragung der Tuberkulose durch frische Milch eine längst feststehende Thatsache ist, wie denn überhaupt die Arbeiten von Galtier nur die Ausdehnung dieser Uebertragungsfähigkeit auf die genannten Milchproducte als neu hinzubringen. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 307.*)

Schafsmilch ist ein in manchen Gegenden Italiens regelmässig genossenes Nahrungsmittel. Sartori hat die Mischmilch von 2700 Schafen untersucht und dabei folgende Zahlen erhalten:

	Morgenmilch	Abendmilch	Durchschnitt
Spec. Gew. bei 15°	1,0374	1,0381	1,0377
Wasser	79,04	78,37	78,70
Fett	8,90	8,99	8,92
Albuminstoffe . . .	6,16	6,55	6,34
Milchzucker . . .	5,04	5,08	5,01
Asche	0,99	1,04	1,00

(*Annali Chim. Farmacol. 1887, Sett. p. 203.*)

Als Serumpepton wird ein Präparat bezeichnet, welches Raynaud in der Weise darstellt, dass er 5 g reines Blutalbumin mit 75 g Wasser, 0,75 g Pepsin und 20 Tropfen Salzsäure bei 46° drei Tage hindurch digerirt, wo dann eine klare Lösung resultirt, welche durch Ferrocyankalium nicht mehr verändert wird, und neben 0,125 g Syntonin und 0,96 g durch Dialyse entfernbaren Salzen 3,94 g trockenes Pepton enthält. Man gewinnt das letztere nach Beseitigung der Salze durch Dialysiren, indem man die Flüssigkeit bei niederer Temperatur einengt und den syrupösen Rückstand auf Glasplatten gestrichen im Trockenschrank von dem Reste der Feuchtigkeit befreit, in Form hellblonder, glänzender, hygroskopischer Blättchen, welche beim Zerreiben ein völlig weisses Pulver geben. Dieses Präparat ersetzt vortheilhaft bei subcutanen Injectionen die Fibrinpeptone, da man auf diese Weise dem Blutstrom einen Albuminkörper zuführt, dessen Zusammensetzung derjenigen der Blutflüssigkeit so nahe steht, als irgend möglich, und bei welchem daher die Vorbedingungen zur Assimilation die denkbar günstigsten sind. (*Bull. de thérap. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 354.*)

Ein neues Isomere des Benzins, verschieden von der zur Fettsäurereihe gehörenden, dem Benzin gleichfalls isomeren und unter dem Namen Dipropargyl eingeführten Verbindung, hat Griner dargestellt, indem er auf die Kupferverbindung des Allylens ein schwaches Oxydationsmittel, nämlich Ferricyankalium in Gegenwart von Kaliumhydrat einwirken liess. Bei der Destillation geht dann mit dem Wasser ein fester Körper über, welcher auf einem Filter gesammelt, getrocknet und für sich destillirt wird, wobei er bei 64° schmilzt und bei 129° überdestillirt. Die Bestimmung seiner Dampfdichte führt zu der Formel C^6H^6. In Schwefelkohlenstoff gelöst, vermag die Verbindung 4 Atome Brom aufzunehmen und damit einen gut krystallisirenden und bei 44° schmelzenden Körper zu liefern. Als Constitutionsformel wird vorläufig $CH^3 - C \equiv C - C \equiv C - CH^3$ vorgeschlagen. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 412.*)

Die Constitution des Inosits ist von Maquenne studirt worden, welcher zeigte, dass dieser Körper als ein Hexahydrooxybenzin anzusehen sei. Man kann ihn in Folge dessen betrachten entweder als ein Additionsproduct des Hexaphenols oder als einen dem Mannit nahestehenden Alkohol. Seine Derivate gestatten, zwischen diesen beiden Möglichkeiten eine Entscheidung zu treffen, und zwar kann aus dem Studium des Hexaacetinosits und des Hexanitroinosits geschlossen werden, dass der Inosit ein vom Hexamethylen derivirender sechsatomiger Alkohol mit offener Kette und kein Polyphenol ist. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 325.*)

Dr. *G. V.*

C. Bücherschau.

Real-Encyclopädie der gesammten Pharmacie. Handwörterbuch für Apotheker, Aerzte und Medicinalbeamte, herausgegeben von Prof Dr. Geissler und Prof. Dr. Möller. Verlag von Urban und Schwarzenberg. Wien und Leipzig. 1887.

Wenige der pharmaceutischen Literatur angehörende Werke haben so zahlreiche und ausgedehnte Besprechungen erfahren, wie diese Real-Encyclopädie, deren vierter Band mit den soeben erschienenen Lieferungen 46 bis 49 begonnen hat. Wohl jedes Fach, welches auf den Charakter einer wissenschaftlichen Disciplin Anspruch erheben darf, besitzt heute sein Fachlexicon, und so konnte es nicht befremden, dass diesem pharmaceutischen Handwörterbuch schon vom Anfange seines Erscheinens warme Sympathien von allen Seiten aus Fachkreisen entgegengebracht wurden. Wenn seither die Kritik sich fortgesetzt und man kann wohl sagen in durchweg wohlwollender und anerkennender Weise mit dem jungen Unternehmen beschäftigt hat, so zeugt dieses mehr als alles andere von dem lebhaften Interesse, welches wissenschaftliche und praktische Fachmänner demselben zuwenden, sowie von der Bedeutung, welche sie ihm beimessen. Es kann heute, nachdem drei stattliche Bände des Werkes vollendet vor uns stehen, keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die Werthschätzung dieses Werkes nicht nur während seines ferneren Erscheinens, sondern noch mehr nach seiner gänzlichen Vollendung und in späteren Zeiten sich steigern und die Erkenntniss sich Bahn brechen wird, dass man in ihm einen gar nicht zu überschätzenden Kern und Mittelpunkt einer guten pharmaceutischen Fachbibliothek besitzt.

Man redet und schreibt seit Jahr und Tag darüber, wie dem Ansehen des pharmaceutischen Berufes und des Apothekerstandes nach aussen hin genützt, wie seine Geltung erhöht werden könne bei den Männern der reinen Wissenschaft. Hier kommen die Einen, und es sind trotz allen über sie ergossenen Spottes nicht die Schlechtesten, und drängen auf erhöhte allgemeine und wissenschaftliche Fachbildung, während die Anderen von einer Art Staatsbeamtenstellung des Apothekers alles Heil in der bezeichneten Richtung erwarten. Da thun sich weit ab vom Streite, der noch nicht geendet hat und wohl auch nicht so bald enden wird, in der Stille ihres Arbeitszimmers zwei Männer zusammen zu einer That. Geissler und Möller erkennen, dass, wer in der wissenschaftlichen Welt etwas gelten will, vor allem auch etwas leisten muss. Sie sehen in der Bibliothek des Arztes als eine Art von Grundpfeiler das Handwörterbuch der gesammten Medicin, welchem die Pharmacie bislang nichts Aehnliches zur Seite zu stellen hat. Etwas Ebenbürtiges in's Leben zu rufen, wird ihr Ehrgeiz. Mit rastlosem Eifer gehen sie an die Arbeit, zunächst Mitarbeiter suchend und findend zu

einem Unternehmen, für welches die Schultern Weniger zu schwach sind. Eine stattliche Schaar von Fachmännern verschiedener Disciplinen, darunter zahlreiche Namen von bestem Klange, stellte sich in den Dienst der guten Sache, und so entstand und entsteht noch täglich die Real-Encyclopädie der Pharmacie, deren blosse Existenz in ihrem stattlichen Gewande und mit ihrem grossartig und weit angelegten Plane dem Ansehen der Pharmacie schon heute mehr genützt hat, als alle noch so gut gemeinten und wohlbegründeten Erörterungen über die Einführung des obligatorischen Maturitätsexamens für den in die Lehre tretenden jungen Pharmaceuten.

Das Sein geht aber über den Schein, könnte da manch' Einer sagen, um die Meinung auszudrücken, dass der Vortheil und das Verdienst, die wissenschaftliche Pharmacie nach aussenhin glänzend zu vertreten, an und für sich nicht genügen, um zur Anschaffung eines solchen immerhin nicht ganz wohlfeilen Werkes zu bestimmen, sondern dass das letztere auch dem Besitzer namhafte Vortheile gewähren und Aufschlüsse bieten müsse, nach welchen er sich in seinen sonstigen Fachwerken vergeblich umsieht. Nun, auch in dieser Richtung erträgt die Real-Encyclopädie eine genaue Prüfung sehr gut. War es schon an und für sich wahrscheinlich, dass bei einer so grossen Auswahl von Vertretern der Specialfächer es nicht schwer fallen werde, unter den Mitarbeitern für jeden einzelnen Artikel den richtigen Mann herauszufinden, so sind die berechtigten Erwartungen in dieser Richtung nicht nur erfüllt, sondern insofern noch übertroffen worden, als eine Anzahl von Mitarbeitern sich nicht damit begnügte, Bekanntes in die geeignete Form zu bringen, sondern die neuesten Ergebnisse ihrer eigenen wissenschaftlichen Forschungen hier zuerst mittheilte, so dass in Einzelnem die Real-Encyclopädie selbst der Tagesfachliteratur voraus ist. Besonders ist zwischen den Chemikern und Pharmakognosten von Fach eine Art von edlem Wettstreit entstanden, wer es dem anderen an Gediegenheit der Leistung zuvorthue, und wenn auch hierbei der eine oder andere besonders wichtige Gegenstand eine etwas ausführlichere Behandlung erfahren hat, als man sie vielleicht sonst in einem Handwörterbuch erwarten darf, so kommt das der Brauchbarkeit des ganzen Werkes nur zu statten. Dasselbe hat vor manchen anderen Lieferungswerken auch den nicht zu unterschätzenden Vorzug, das eben in Folge der rein alphabetischen Anordnung des Stoffes jede neue Lieferung sofort gebrauchsfertig ist und man nicht wie wohl sonst auf das ja in der Regel erst mit dem Schlussheft erscheinende Register zu warten hat.

Ueber die Zahl der Einzelartikel oder, was dasselbe heisst, der einzelnen Dinge, über welche man sich in dem Werke Auskunft holen kann, ist schon vor einiger Zeit im Archiv gelegentlich der Besprechung eines anderen Werkes die Andeutung gemacht worden, dass dieselbe jene der mit der Real-Encyclopädie vielleicht in einem gewissen Sinne in Concurrenz tretenden Werke etwa um das Zehnfache übertrifft, was nicht überraschen kann, wenn man weiss, dass u. A. auch die Mehrzahl der medicinischen Kunstausdrücke eine Berücksichtigung in Form kurzer Erklärungen gefunden hat und Mineralquellen zu vielen Hunderten aufgeführt sind, ebenso Geheimmittel und Specialitäten.

Die jüngst erschienenen vier Lieferungen gehen von „Emetin“ bis „Extractum Lupuli“. Hervorragende Artikel sind diejenigen über „die Empfindlichkeit der Reactionen“ von Schneider, über „Energie“ von Ganswindt, „Entfettung“, „Enzyme“ und besonders „Ernährung“ von Löbisch, „Explosivstoffe“ von Ehrenberg, und last not least die meisterhaft durchgeführte und mit zahlreichen Abbildungen von Extractionsapparaten geschmückte Abhandluug über „Extracta“, deren Verfasser zwar noch nicht zu ersehen ist, da sie in der neuesten Lieferung noch nicht ganz zu Ende gediehen ist, sondern an der oben bezeichneten Stelle abbricht, in dem man aber angesichts der geradezu klassischen Behandlung des allgemeinen Theils wohl ohne Gefahr eines Irrthums Hirsch wird vermuthen dürfen.

Noch möge es gestattet sein, auf eine Frage zu antworten, welche sich wohl Manchem aufdrängen wird. Muss ein Werk wie das vorliegende nicht in manchen Theilen schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit veralten und dann sehr an Werth verlieren, wenn nicht Supplementbände von Zeit zu Zeit nachfolgen? Ob letzteres beabsichtigt ist, steht dahin, nothwendig dürfte es nicht werden, denn was heute über alle die zahllosen, in der Real-Encyclopädie aufgenommenen Gegenstände bekannt ist, das findet sich darin verzeichnet, während wir für alles, was jedes neue Jahr dem pharmaceutischen Wissensschatze im weitesten Sinne hinzufügt, ja längst eine gediegene, aber noch lange nicht in ihrem vollen Werthe gewürdigte periodische Publication in dem seit Jahren von Beckurts trefflich redigirten „Jahresberichte der Pharmacie, Pharmakognosie und Toxikologie" besitzen. Es ist geradezu unmöglich, dass ein Pharmaceut über eine sein Fach direct oder indirect berührende Frage im Zweifel bleibt, wenn er im Besitze der Real-Encyclopädie ist und hieran alljährlich den soeben erwähnten Jahresbericht reiht. Heute aber ist die Real-Encyclopädie in der That das, was ihr Name sagt, eine Zusammenfassung des gesammten pharmaceutischen Wissens der Gegenwart in einer für den praktischen Gebrauch äusserst zweckmässigen Form und in einem Gewande, welches Dank der Leistungsfähigkeit der Verlagsfirma dem Benutzer zur Freude und der Bibliothek zum Schmucke gereicht.

Heidelberg. Dr. *Vulpius.*

Repetitorium der Chemie von Dr. Carl Arnold. Zweite Auflage. Verlag von Leopold Voss, Hamburg und Leipzig. 1887.

Es ist allemal ein besonderes Vergnügen für einen Recensenten und er empfindet eine Genugthuung, wenn die Meinung, welche er über einen neu auftauchenden Autor und sein Werk ausgesprochen hat, von dem Fachpublikum getheilt wird. Dieser Fall scheint nun für das vorliegende Werk und seinen Verfasser zuzutreffen, denn sonst wäre es nicht denkbar, dass in so kurzer Frist von zwei Jahren eine zweite Auflage nöthig geworden wäre. Die damalige Aeusserung des Schreibers auch dieser Zeilen, „dieses Repetitorium werde voraussichtlich ein dauernd bevorzugtes Taschenbuch der pharmaceutischen Welt werden", hat sich somit vollkommen bestätigt. Es kann dieses auch nicht befremden, denn mit der besonderen Berücksichtigung der Bedürfnisse der Mediciner und Pharmaceuten hat der Verfasser überall den Nagel richtig auf den Kopf getroffen. Dass die Pharmaceuten in dem Buche das erhielten, was sie brauchen und was sonst fehlte, unterlag bei mir von vornherein keinem Zweifel, inzwischen habe ich aber auch die directe Wahrnehmung gemacht, dass junge Mediciner sich bei ihrer Vorbereitung auf das naturwissenschaftliche Vorexamen, das sogenannte Physicum, gleichfalls mit Vorliebe und Vortheil des Arnold'schen Repetitoriums bedienen und dessen Zweckmässigkeit nicht genug rühmen können.

Es liegt in der Natur der Sache, dass von erheblichen Aenderungen der zweiten Auflage gegenüber der ersten angesichts der kurzen Zwischenzeit ihres Erscheinens nicht die Rede sein konnte, doch ist den inzwischen erfolgten Fortschritten der Chemie gewissenhaft Rechnung getragen und insbesondere auch für Einreihung neu in arzneilichen Gebrauch gezogener Chemikalien gesorgt worden.

Möge der Verfasser nicht müde werden, regelmässig neue Auflagen seines Repetitoriums zu veranstalten und so die Vortheile, die ihm als Vorstand des chemischen Instituts an der thierärztlichen Hochschule in Hannover bezüglich gleichzeitiger Fühlung mit Theorie und Praxis erwachsen, für die weitesten Fachkreise fortdauernd nutzbar zu machen.

Heidelberg. Dr. *Vulpius.*

Compendium der praktischen Toxikologie zum Gebrauche für praktische Aerzte und Studirende auf Grundlage des „Lehrbuchs der praktischen

Toxikologie" von A. Weber als zweite Auflage zeitgemäss umgearbeitet von Dr. Rudolf Kobert, o. Professor der Pharmakologie zu Dorpat. Stuttgart. Verlag von Ferdinand Enke. 1887. Preis 4 Mk.

Wenngleich dieses Werk für die Mediciner bestimmt ist, so bietet das behandelte Gebiet doch manchen Berührungspunkt mit der Pharmacie, dass eine kurze Besprechung auch an dieser Stelle angezeigt erscheint. Verf. zerlegt dasselbe in die beiden Abtheilungen: Allgemeine Toxikologie und Specielle Toxikologie. In der ersteren bespricht er die Wirkungsweise der Gifte, die Diagnose, Prognose und Therapie der Vergiftungen, sodann den pathologisch-anatomischen und den chemischen Nachweis von Vergiftungen. Im letzteren Abschnitte werden die verschiedenen Methoden zum Nachweise von Alkaloïden und Glykosiden von Stas, Uslar-Erdmann, Otto, Dragendorff, Graham, Sonnenschein-Palm und Brieger kurz skizzirt, darauf die allgemeinen Alkaloïdreagentien behandelt und sodann nach einigen allgemeineren Betrachtungen über die Auffindung von metallischen Giften die entsprechenden Methoden von Verryken, Wöhler-Siebold, Danger-Flaudin, Pouchet, Fresenius-Babo und Sonnenschein-Jeserich ebenfalls kurz erwähnt.

Daran schliesst sich als Schluss der ersten Abtheilung eine eingehende Behandlung des physiologischen Nachweises pharmakologischer Agentien.

In der zweiten Abtheilung des Werkes, in der speciellen Toxikologie, welche sich über 140 Seiten erstreckt, während die erste Abtheilung nur 35 Seiten umfasst, werden dann über 100 einzelne, sogenannte „giftige" Substanzen hinsichtlich ihrer Wirkungsweise, ihrer Symptome, ihrer Therapie und ihres Nachweises behandelt.

Erwähnt sei hier noch die vom Verfasser gegebene Definition des Wortes Gift. Es ist bekanntlich keine leichte Aufgabe, eine solche zu geben, jedenfalls ist es unmöglich, eine zu finden, die völlig correct und alles umfassend ist. Jedoch scheint uns die Kobert'sche den Anforderungen der Praxis gut zu entsprechen; sie lautet: „Gifte sind solche, theils unorganische, theils organische, künstlich darstellbare oder in der Natur vorgebildete, nicht organisirte Stoffe, welche durch ihre chemische Natur unter gewissen Bedingungen irgend welches Organ lebender Wesen so beeinträchtigen, dass die Gesundheit oder das relative Wohlbefinden dieser Organismen dadurch vorübergehend oder dauernd schwer beeinträchtigt wird."

Geseke. Dr. *Carl Jehn.*

Anleitung zur Erkennung und genauen Prüfung aller in der deutschen Pharmakopöe aufgenommenen Stoffe, sowie auch der neueren Arzneimittel etc. von Dr. Max Biechele. Sechste, vermehrte und verbesserte Auflage. Eichstädt bei Anton Stillkraut. 1887.

In relativ kurzer Zeit ist der 5. Auflage dieses trefflichen Büchleins die 6. gefolgt. Man sieht daraus, welcher Beliebtheit sich diese Arbeit des fleissigen Verfassers erfreut und es giebt wohl kaum ein beredteres Zeugniss für die Brauchbarkeit eines Werkes, als dass es in kaum 15 Jahren 6 Auflagen erlebt.

Die neue Auflage erscheint in etwas veränderter Form; sie ist im Umfang ein wenig grösser und breiter, aber kaum dicker geworden, als ihre Vorgänger; die innere Einrichtung dagegen ist die alte geblieben, indem die halbirte Seite, wie bisher, links das Reagens, rechts die Reaction angiebt. Am Schlusse eines jeden Präparates aber finden sich in dieser Auflage die von der Pharmakopöe-Commission des deutschen Apotheker-Vereins vorgeschlagenen Aenderungen des Textes und der Prüfungsmethoden der Pharmakopöe, auch ist hier an Privat-Arbeiten aufgenommen, was für die Prüfung der officinellen Präparate irgendwie von Bedeutung war. Ausser zahlreichen kleineren praktischen Fingerzeigen sind auf diese Weise namentlich die werthvollen Arbeiten Eugen Dieterich's über die Prüfung des Opiums und

seiner Präparate, die Identitätsreactionen der narkotischen Extracte von C. Leuken und E. Schweissinger, sowie auch Schweissinger's Alkaloïdbestimmungen und seine Erkennung verfälschter narkotischer Extracte, endlich auch die Gehaltsbestimmung der Carbolsäurelösung nach Beckurts hier vortheilhaft verwandt worden.

Auf die Prüfungen der officinellen Präparate und Drogen folgen dann ohne wesentliche Veränderung die in voriger Auflage auch vorhandenen Tabellen, wie Reagentien, volumetrische Lösungen nebst Darstellung und Prüfung, Solutionstabelle, Schwankungen des spec. Gewichts, Tab. B und C der Pharmakopöe, Arzneistoffe, die nur im Dunkeln und die nicht über ein Jahr aufbewahrt werden sollen, sodann Arzneimittel, bei denen die Pharmakopöe einen bestimmten Gehalt an wirksamen Stoffen vorschreibt, und solche, die einen bestimmten Schmelzpunkt oder Siedepunkt haben sollen, endlich Arzneimittel, die zur sofortigen Dispensation jedes Mal frisch bereitet werden sollen. — Den Schluss des Werkchens bildet — last not least — die Prüfung der wichtigeren neueren Arzneimittel, soweit diese zu den chemischen Präparaten gehören. Dieser kleine Auszug ist dem geschätzten Werke Bernh. Fischer's entnommen und giebt die von der Pharmakopöe-Commission vorgeschlagenen in der Originalfassung, die übrigen nach B. Fischer.

So steht denn in jeder Hinsicht diese 6. Auflage des handlichen Büchleins auf der Höhe der Zeit und wird, wie seine Vorgänger, dem deutschen Pharmaceuten ein lieber Freund im Laboratorium, ein treuer Berather bei seinen Arbeiten werden und als solcher sei das Werkchen uns freundlich willkommen.

Greussen. *Vogtherr.*

Der Photochemiker und die Hausindustrie. Mittheilungen über vorzügliche Methoden zum Verzieren von Glas, Porzellan, emaillirte Waaren, Holz etc. Mit besonderer Rücksicht auf die Wiedererhebung der im 14. bis 17. Jahrhundert im Rheinlande blühenden Steingut-Kunsttöpferei durch die Anwendung neuer Hülfsmittel der photographischen Optik, Chemie etc. Aus den Notizen eigner Erfahrung gesammelt von Joseph Lemming, prakt. Chemiker und Erfinder optisch-chemischer und mechanischer Gravir- und Druckverfahren. 1. Bändchen. Halle a/S. Verlag von Wilh. Knapp.

In vorliegendem 94 S. umfassenden Bändchen weist Verf. unter vielfacher Bezugnahme auf seine früheren Schriften — der Photochemiker und die Hausindustrie, die Photographie im Dienste der Hausindustrie — auf den Einfluss hin, den die Photochemie auf verschiedene Kunst- und Industriezweige auszuüben und insofern für Künstler und Kunsthandwerker gewinnbringend einzuwirken vermag. Dabei wird ganz besonders der gegen früher zurückgegangenen Steingut- und Kunsttöpferei gedacht, werden die Vorzüge der alten Ornamentik, die Ursachen des Verfalls und die Mittel zur Wiederbelebung dieser Kunst besprochen. S. 20 handelt von der Anfertigung photographischer Schmelzfarbenbilder und der dabei in Betracht kommenden Arbeiten. Weiter erörtert Verf. die Bedeutung der Photochemie für Muster- und Originalzeichnungen, die Anwendung der Photographie zu Verzierungen für Glas etc., ebenso das Verfahren, aus photographischen Aufnahmen Zeichnungen zu erhalten, welche für verschiedene Kunstzwecke werthvolle Verwendung finden und ein dergl. zur Herstellung von Originalien für feine Druckarbeiten mittelst Stein- und Zinkdruck u. s. w.

S. 59 u. s. w. folgen allgemein gehaltene Auslassungen über das Graviren in Glas und über Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft der Steingut-Kunsttöpferei und seine darauf bezüglichen zahlreichen Versuche. Allgemeine, diesen Industriezweig betreffende Mittheilungen bilden den Schluss dieses Bändchens.

Jena. *Bertram.*

Die Riechstoffe und ihre Verwendung zur Herstellung von Duftessenzen, Haarölen, Pomaden etc., sowie anderer kosmetischer Mittel. Sechste neu bearbeitete und stark vermehrte Auflage des „Parfümeur" von Dr. St. Miezinski. Mit 70 Abbildungen. B. F. Voigt, Weimar 1888. Mk. 6,75.

Das über 300 S. fassende Buch ist in neuer Bearbeitung erschienen und zerfällt in verschiedene Kapitel. Nachdem Verf. in der Einleitung sich über das Wesen und die Bedeutung der Parfümerie ausgesprochen und darauf hingewiesen, dass ausser theoretischen Kenntnissen und manuellen Fertigkeiten eigne Erfahrung und Beobachtung wesentliche Erfordernisse bei Herstellung der hierher gehörigen Erzeugnisse, bespricht er im ersten Kapitel S. 4—27 die zur Fabrikation nothwendigen Vorrichtungen und Apparate — Zerkleinerungs- und Rührmaschinen, Pressen, Destillir-, Filtrir- und Kochapparate etc. für den Klein- und Fabrikbetrieb, unter Beifügung der betreffenden Abbildungen. S. 29—67 handelt von den in der Parfümerie zur Verwendung kommenden Stoffen, die in Gruppen zusammengestellt, je nachdem sie dem Mineralreich — Talk, Baryt-, Blei-, Wismuth- und Zinkweiss, dem Pflanzenreich — Balsame, Harze, Blüthen und Wurzeln —, oder dem Thierreich — Moschus, Zibeth, entstammen, eingehend besprochen werden. Die künstlich erzeugten, chemischen Riechstoffe Cumarin, Heliotropin, Vanillin und Nitrobenzol finden Erwähnung. Im Anschluss hieran werden dann noch eine ganze Reihe den verschiedenen Reichen angehörigen Stoffe — Fette, fette Oele, Wachsarten etc. — soweit sie hierher gehören, aufgeführt. Ueberall wird über Vorkommen, Abstammung, Eigenschaften etc. Aufschluss gegeben. Eine besonders eingehende Behandlung erfahren die ätherischen Oele (S. 90—164) bezüglich ihrer Gewinnung, Abstammung, Erkennung und Prüfung. Mit S. 167 beginnt der eigentlich praktische Theil. Zunächst wird Anweisung gegeben zur Herstellung der wohlriechenden Fette, der Pomadengrundlagen. Es werden die Manipulationen und Apparate beschrieben, die dazu dienen, den mit besonderem Arom behafteten Blüthen — Jasmin, Maiblumen, Reseda, Veilchen etc. — dasselbe zu entziehen — Infusions- und Absorptionsverfahren. — Darauf folgt eine grosse Auswahl von Vorschriften behufs Anfertigung der verschiedensten Pomaden — Haar-, Haut-, Lippen- und Stangenpomaden — Haaröle und Haarwässer. S. 224 u. f. f. wird Anweisung gegeben zur Herstellung von Puder, wohlriechenden Pulvermischungen — Riechkissen —, Schminken, Riech- und Räuchermittel und was sonst noch alles in das Fach einschlägt. Den Schluss bilden die Zahnpasten, Pulver und Mundwässer. Der Inhalt ist ein überaus reichhaltiger und hat sich Verf. bemüht, nur Vorschriften zu geben, die sich in der Praxis als brauchbar bewährt haben. Dass das Buch die 6. Auflage erlebt, dient ihm zur Empfehlung und spricht dafür, dass Alle, die sich mit Anfertigung von Parfümerien und kosmetischen Mitteln beschäftigen, in demselben die gesuchte Anweisung und Auskunft finden werden.

Jena. *Bertram.*

Vierundsechzigster Jahresbericht der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur. Enthält den Generalbericht über die Arbeiten und Veränderungen der Gesellschaft im Jahre 1886. Breslau, Aderholz' Buchhandlung, 1887.

Die Jahresberichte der Schlesischen Gesellschaft haben, als höchst beachtenswerthe Erscheinungen in der Literatur, schon öfter im Archiv Erwähnung gefunden; der diesmalige Bericht hat eine sehr interessante Beilage erhalten: „Zacharias Allerts Tagebuch aus dem Jahre 1627", herausgegeben von Dr. Julius Krebs. *G. H.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

1887. December. 2

ARCHIV DER PHARMACIE.

Zeitschrift des Deutschen Apotheker-Vereins.

XIV. Jahrgang, Bd. 225, Hft. 24. (3. Reihe, Bd. 25, Hft. 24.)

Herausgegeben vom Vereins-Vorstande unter Redaction von E. Reichardt.

Inhalt:

A. Originalmittheilungen.

B. Monatsbericht.

Ausgegeben den 27. December.

 Diesem Hefte liegt eine Postanweisung zur gef. Benutzung bei Zahlung des Vereinsbeitrages etc. bei.

C. Bücherschau.

Von dieser Zeitschrift erscheinen monatlich zwei Hefte von 2—3 Bogen. 24 Hefte bilden einen Band. — Ladenpreis für den Jahrgang 18 ℳ.

Alle Beiträge für das Archiv sind an die Archiv-Redaction (Prof. Dr. Reichardt in Jena), alle die Beiblätter, die Inserate, überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mittheilungen an die Archiv-Verwaltung (Med.-Ass. Pusch in Dessau) einzusenden.

Im Selbstverlage des Vereins. — In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a. S.

Anzeigen.

ARCHIV DER PHARMACIE.

25. Band, 24. Heft.

A. Originalmittheilungen.

Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Breslau.

Von Dr. Georg Kassner, 1. Assistent am pharm. Inst.

Das Hirse-Oel und seine Spaltungsproducte.

1) Die freie Oelsäure.

Das Oel der Hirsefrucht, welches man am reichlichsten durch Extraction der bei dem Polirprocess abfallenden Schalentheile, dem sogenannten Polirmehl, gewinnt, besteht, wie ich bereits früher, Seite 395 u. f. gezeigt habe, zu circa 95 Procent aus freier Oelsäure. Zum Zwecke der näheren chemischen Untersuchung derselben war es nöthig, sie rein darzustellen und verfuhr ich dabei in folgender Weise.

Es wurde eine grössere Menge des durch Extraction mittelst Aether gewonnenen, durch Filtration vom Panicol getrennten Hirseöls auf dem Wasserbade mit Bleioxyd verseift. Das erhaltene Product wurde durch Schmelzen und Abgiessen des nach dem Auskneten noch verbliebenen Wassers, welches, wie schon früher gezeigt, kein Glycerin enthielt, getrocknet und mit Aether behandelt. Dieser löste den grössten Theil des Bleisalzes und hinterliess nur geringe Mengen eines weissen Pulvers, welches aus den Bleisalzen verschiedener Säuren besteht.

Die filtrirte ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und lebhaft durchgeschüttelt. Der dabei entstandene dünne Brei von schwefelsaurem Blei wurde abfliessen gelassen und die ätherische Lösung der freien Säure bei gelinder Wärme abgedunstet. Die zurückbleibende hellgelbe, ölige Flüssigkeit wurde durch Erwärmen von etwa noch darin vorhandenem Wasser befreit und innerhalb eines geschlossenen Gefässes über Pyrogallussäure, welche in Kalilauge gelöst war, aufbewahrt.

Es zeigte sich nämlich, dass die freie Hirseölsäure sehr grosse Neigung besitzt, Sauerstoff aufzunehmen und sich schon nach verhältnissmässig kurzer Zeit an der Luft zu einer dicken fadenziehenden Masse umwandelt.

Die so erhaltene freie Säure wurde analysirt. Es gaben:

I. 0,3432 g Substanz 0,9206 CO^2 und 0,3350 H^2O.

II. 0,3768 g Substanz 1,0282 CO^2 und 0,3764 H^2O.

Daraus berechnet sich für

	I	II	Im Mittel	Berechnet für $C^{12}H^{20}O^2$
C =	73,13	73,35	73,24	73,47
H =	10,83	10,82	10,82	10,20

Zur Bestimmung der Molekulargrösse der Säure wurden das Natrium- und das Silbersalz in folgender Weise dargestellt. Es wurde ein Theil der aus dem Bleisalz abgeschiedenen Säure in verdünnter alkoholischer Natronlauge gelöst und aus der klaren, noch stark alkalischen Flüssigkeit der Ueberschuss des Natronhydrats durch Einleiten von Kohlensäure entfernt. Die vom Natriumcarbonat abfiltrirte Lösung wurde im Wasserbade abgedunstet, worauf ich eine in der Wärme bröcklich weiche, in der Kälte pulverisirbare Masse von gelblicher Färbung erhielt, das neutrale Natriumsalz der Hirseölsäure. Eine Veraschung desselben ergab aus 0,8296 g bei 110° C. getrockneter Substanz 0,1334 g Na^2CO^3; daraus berechnet sich der Natriumgehalt des Salzes auf 6,96 Procent.

Aus dem Natriumsalz liess sich leicht die Silberverbindung gewinnen. Es wurde die alkoholische Lösung des ersteren in dünnem Strahle unter gutem Umrühren mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat versetzt, wodurch sich ein dichter, gelblichweisser, schleimiger Niederschlag bildete, der auf dem Filter gut mit Alkohol ausgewaschen wurde.

Der Niederschlag wurde zwischen Fliesspapier abgepresst und getrocknet und nahm dabei eine bräunliche Farbe infolge theilweiser Reduction des Silbers an. Eine Silberbestimmung ergab von 0,3203 g Substanz 0,0959 g metallisches Silber gleich 29,94 Procent des Salzes.

Beide Zahlen, sowohl die aus dem Natriumsalz, wie die aus der Silberverbindung gewonnene, lassen erkennen, dass die oben für die Säure aufgestellte Formel $C^{12}H^{20}O^2$ nicht richtig sein kann. Für diese hätte der Natriumgehalt 10,55 Procent, der Silbergehalt 35,64 betragen müssen.

Das Molekül der Säure muss daher grösser sein, namentlich muss der Sauerstoffgehalt derselben mehr als 2 Atome betragen.

Nehmen wir in ersterem 3 Atome Sauerstoff an, so stimmt die durch die Elementar-Analyse gefundene Zusammensetzung ganz gut mit der Formel $C^{18}H^{32}O^{3}$, welcher ein Natriumsalz ($C^{18}H^{31}O^{3}Na$) mit 7,2 Proc. Natrium, ein Silbersalz ($C^{18}H^{31}O^{3}Ag$) mit 26,80 Proc. Silber entspricht.

Die Säure des von mir untersuchten Hirseöls wäre also eine einbasische Oxysäure, sie gehörte in die Reihe der Säuren von der Formel $C^{n}H^{2n-4}O^{3}$ und wäre der Ricinstearolsäure isomer.

Nichtsdestoweniger kann bis auf Weiteres angenommen werden, dass in der Hirsefrucht selbst nicht die Oxysäure, sondern nur die einwerthige Säure der Propiolsäure-Reihe $C^{n}H^{2n-4}O^{2}$, nämlich $C^{18}H^{32}O^{2}$, möglicherweise aber auch $C^{20}H^{36}O^{2}$ vorkommt.

Ungesättigte Oxysäuren kommen nämlich in den natürlichen Oelen und Fetten kaum vor, dagegen entstehen sie leicht aus den entsprechenden Propiolsäuren durch blosse Berührung mit der Luft. Das Hirseöl aber, welches ich gewann, war aus nicht mehr frischen Rückständen dargestellt worden, hatte also schon längere Zeit mit der Luft in Berührung gestanden.

Diese Oxyhirseölsäure bildet ein bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrendes Oel von hellgelber Farbe und schwachem Geruch. Bei langem Stehen an der Luft und am Licht bleicht sie aus, wird fast farblos und bildet eine dicke, zähe Masse von ranzigem Geruch. In Alkohol, Aether, Chloroform, Petroläther, Benzol löst sie sich mit grosser Leichtigkeit und giebt mit Alkalien seifenartige Verbindungen von grosser Weichheit. Die wässerigen Lösungen der letzteren schäumen beim Schütteln und geben mit den Salzen der Erdalkalien und Schwermetalle flockige Niederschläge. Das Blei-Calcium- und Baryumsalz ist in Aether löslich.

Mit salpetriger Säure liefert die Oxyhirseölsäure kein festes Product.

2) Oxydation des Hirseöls.

Die Oxydation der Hirseölsäure durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurde in derselben Weise ausgeführt, in welcher A. Bauer und Hasura Hanfölsäure oxydirten; Chemisches Centralblatt 1886, p. 668.

Zu dem Zwecke wurden circa 60 g Hirseöl in überschüssiger verdünnter Kalilauge gelöst und zu der Flüssigkeit portionsweise eine concentrirte kalte Lösung von übermangansaurem Kali gegeben. Es entstand alsbald ein brauner Niederschlag von Manganoxyden, während sich die Flüssigkeit erwärmte.

Das Permanganat wurde so lange zugesetzt, als es noch rasch entfärbt wurde, und die Flüssigkeit dabei annähernd auf der Temperatur von 30—40° C. erhalten. Zuletzt wurde der Inhalt des Kolbens bis zum Sieden erhitzt, um die braunen Manganoxyde leicht abzuscheiden und die Flüssigkeit besser filtriren zu können.

Das klare Filtrat, welches die an Kali gebundenen Oxydationsproducte des Hirseöls enthielt, wurde mit Schwefelsäure übersättigt, wodurch sich die Flüssigkeit stark trübte und eine ölige Schicht absonderte.

Um etwaige flüchtige Säuren zu erhalten, leitete ich nun in die trübe und bis zum Kochen erhitzte Flüssigkeit Wasserdampf ein, wobei ich in der That ein trübes, lebhaft sauer reagirendes und nach Buttersäure riechendes Destillat erhielt, auf welchem auch zahlreiche Oeltröpfchen schwammen. Es wurde so lange destillirt, als noch Säure überging.

Das Destillat wurde nun mit Soda neutralisirt und bis zur Trockene verdunstet; der grösste Theil des nicht ganz festen Rückstandes wurde in nicht zu viel Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure im Scheidetrichter zersetzt. Es schied sich alsbald eine ölige, stark riechende Schicht ab, welche von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und über trocknem Chlorcalcium aufbewahrt wurde; dieses Oel, etwa 15 g betragend, enthielt die flüchtigen und in Wasser unlöslichen Säuren des Destillats.

Bei der qualitativen Untersuchung des Destillats verfuhr ich zunächst so, dass ich einen kleinen Theil des eben erwähnten halbfesten Rückstandes direct auf Ameisensäure und Essigsäure prüfte. Ich versetzte die Lösung zunächst mit ammoniakalischer Silberlösung und erwärmte; es trat keine Reduction von Silber ein, mithin war Ameisensäure n i c h t vorhanden. Einen anderen Theil der wässerigen Lösung prüfte ich mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure. Ich erhielt keinen Geruch nach Essigäther, wohl aber einen sehr angenehmen Geruch nach Buttersäure-Aether, welcher nach mehrtägigem Stehen verschwand und dem Geruch des Ananas-Aethers Platz machte.

Somit war auch Essigsäure, wenigstens in grösserer Menge als in Spuren, nicht vorhanden und die Anwesenheit von Buttersäure, Baldriansäure wahrscheinlich gemacht; diese mussten sich in dem in Wasser unlöslichen, durch Schwefelsäure abgeschiedenen Oel vorfinden.

Um die darin enthaltenen Säuren zu trennen, destillirte ich das über Chlorcalcium vom Wasser befreite Oel in einem kleinen Fractionskölbchen bei eingelegtem Thermometer.

Hierbei zeigte es sich, dass das Thermometer von 150° C. bald auf 195° C. stieg und zwischen 195—200° C. ein sehr grosser Theil der Flüssigkeit überging. Die zwischen 150° und 195° C. gewonnene Menge war sehr gering, mithin waren auch die in der Mischung enthaltenen Antheile von Buttersäure und Baldriansäure sehr unbedeutend.

Der über 200° C. siedende Theil des Säuregemisches, etwa $^1/_3$ des Ganzen, wurde wegen seiner geringen Menge und haupthächlich deswegen, weil er sich stark braun gefärbt hatte, nicht mehr beachtet.

Es wurde also nur der bei 195—200° C. siedende Antheil der Elementar-Analyse unterworfen.

I. 0,3794 g Substanz gaben 0,8513 CO^2 und 0,3479 H^2O
II. 0,2604 - - - 0,5870 - - 0,2361 -

	Daraus berechnet sich für			Berechnet für $C^6H^{12}O^2$
	I	II	Im Mittel	
C =	61,17	61,44	61,35	62,06
H =	10,17	10,02	10,09	10,34
O =	28,66	28,54	28,56	27,60

Unter den bekannten 6 Isomeren dieser Formel besitzen die meisten einen geringeren Siedepunkt als die normale Capronsäure, dagegen einen höheren als den angegebenen, nämlich 205° C., und nur die Isobutylessigsäure $(CH^3)^2CH \cdot CH^2CH^2COOH$ besitzt den Siedepunkt von 199,70° C.[1] Da auch schon von anderer Seite (vergl. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie 1886, den Artikel über Isobutylessigsäure) diese Säure bei der Oxydation von Oelen beobachtet worden ist, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass unsere Capronsäure die Isobutylessigsäure ist und zwei Methylgruppen enthält. Auch die Gegenwart eines ihrer festen, nicht flüchti-

1) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. 2. Auflage, p. 410.

gen Oxydationsproducte in dem von der Wasserdampf-Destillation verbliebenen Rückstande unterstützt diese Ansicht.

Nachdem die Destillation der flüchtigen Säuren beendet war, wurde die wässerige Flüssigkeit, in welcher ein gelbes Oel suspendirt war, erkalten gelassen. Hierbei bildeten sich am Boden und der Wand des Gefässes eine grosse Menge warziger, farbloser Krystalle, während das Oel zu einer fast salbenartigen Masse erstarrte und die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckte.

Die Krystalle, welche somit schwerer waren als Wasser, wurden getrennt und die ölige Masse noch mehrmals mit heissem Wasser ausgekocht.

Die vereinigten Lösungen der Krystalle wurden durch Eindampfen concentrirt, noch heiss durch ein feuchtes Filter gegossen und erkalten gelassen. Es gestand dabei das Ganze zu einem blättrigen Krystallbrei. Der Schmelzpunkt einer herausgenommenen Probe betrug 107—108° C.

Die Krystallmasse wurde abgepresst und die noch schwach gelblichen Blättchen nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Ich erhielt sie auf diese Weise farblos und perlmutterglänzend und in einer Menge von etwa 4—5 g.

Eine Schmelzpunktbestimmung ergab ebenfalls wieder 107 bis 108° C.; die Substanz war mithin hinreichend rein zur Ausführung der Elementar-Analyse. Es gaben

I.	0,4091 g Substanz	0,8264 g CO^2	und	0,3004 g H^2O
II.	0,3841 - -	0,7951 - -	-	0,2843 - -
III.	0,3633 - -	0,7573 - -	-	0,2706 - -
IV.	0,3192 - -	0,6738 - -	-	0,2444 - -

Es berechnet sich aus

	I	II	III	IV	Im Mittel
C =	55,07	56,4	56,84	57,55	56,46
H =	8,16	8,2	8,25	8,48	8,26
O =	36,77	35,4	34,91	33,97	35,28

Es ist hierbei zu bemerken, dass die lufttrockene Substanz bis zum Schmelzen erhitzt und dann gewogen wurde. Die progressive Zunahme des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes scheint trotzdem auf einer vorangegangenen successiven Abgabe von Wasser, auf einer Anhydridbildung zu beruhen, da die Verbrennungen sehr regelmässig verlaufen waren.

Es ist indess auch möglich, dass beim Schmelzen bereits eine geringe Zersetzung eingetreten war, da sich die Substanz dabei schwach gelb gefärbt hatte.

Für Formel $C^6H^{12}O^3$ berechnet sich	Für $C^6H^{10}O^2$ das Anhydrid von $C^6H^{12}O^3$
C = 54,47	C = 63,15
H = 9,09	H = 8,77
O = 36,44	O = 28,08

Die vorliegende Substanz ist daher wohl als eine Mischung der Verbindung $C^6H^{12}O^3$ und ihres Anhydrids $C^6H^{10}O^2$ zu betrachten.

Dass die Substanz eine einbasische Säure ist, ging daraus hervor, dass zu ihrer Neutralisation auf einen Gramm circa 11 Decigramm krystallisirter Soda erforderlich waren.

Dass sie eine Hydroxylgruppe enthält, zeigt sich darin, dass es gelang, sie mittelst Essigsäure-Anhydrids in eine Acetyl-Verbindung überzuführen.

Dieselbe löste sich nicht in Wasser, schlecht in Aether und Alkohol, zeigte eine wachsartige Consistenz und schmolz bei 70 bis 71° C.

0,2 g derselben erforderten zur völligen Verseifung und Neutralisation 7,6 ccm einer $^1/_3$-normalen Kalilauge, während auf die Verbindung $C^5H^{10}(OC^2H^3O)COOH$ 6,87 ccm berechnet wurden. Die mittelst H^2SO^4 und Aether aus dem Verseifungsproduct wieder abgeschiedene Säure zeigte gleichfalls wieder den obigen Schmelzpunkt 107—108° C.

Somit würde die Säure in die Reihe der Oxycapronsäuren gehören. Wegen ihrer Eigenschaft, Krystallblättchen zu bilden, welche bei 107—108° C. schmelzen, kann sie aber keine der bereits bekannten Säuren dieser Reihe sein. Am nächsten kommt sie in der Höhe des Schmelzpunktes und deswegen, weil ihr Anhydrid keine Flüssigkeit ist, unter den bereits bekannten Säuren noch der Propylmilchsäure, deren Anhydrid bei 137° C. schmilzt.

Im Uebrigen zeigen fast sämmtliche Säuren dieser Reihe mit unserer das Gemeinsame, dass sie in Wasser schwer, leichter in Alkohol und Aether löslich sind und sämmtlich beim Erwärmen in Wasser und das Anhydrid zerfallen, welche letzteren indessen bei der Mehrzahl fraglicher Säuren hochsiedende Flüssigkeiten sind.

Die von mir dargestellte Oxyhexylsäure ist in Wasser von 19° C. nur zu 0,25 Proc. löslich, sehr leicht dagegen in sieden-

dem Wasser, aus welchem sie in flimmernden Blättchen gewonnen wird.

Ihr Natriumsalz bildet mit wenig Wasser einen dicken Syrup, welcher beim Stehenlassen schliesslich in die Form warziger Krystalle übergeht, die an den Wänden des Gefässes in die Höhe kriechen. Ihre wässrige Lösung giebt mit den Salzen der Erdalkalien und Schwermetalle flockige Niederschläge; das Kupfersalz liess unter dem Mikroskop nichts Krystallinisches erkennen. Auch hierin zeigt sich die Analogie mit den Säuren der genannten Reihe.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt verdampft die Säure mit stechendem Geruch und sublimirt in glänzenden Krystallen, wobei sie sich gelb bis dunkelbraun färbt; es scheint hierbei eine Zersetzung vor sich zu gehen.

Von der vorliegenden Formel $C^6H^{12}O^3$ sind nicht weniger als 26 Isomerien möglich.

Welcher von diesen Körpern der bei der Oxydation des Hirseöls erhaltene neue ist, müssen weitere Versuche ergeben, welche ich mir hiermit vorbehalte.

Die bei der Gewinnung der Oxyhexylsäure mit Wasser ausgekochte ölige Masse musste ein ferneres Oxydationsproduct des Hirse-Oels enthalten, da sie schon bei gewöhnlicher Temperatur halbfest wurde, während das Hirse-Oel dabei noch flüssig bleibt.

Ich stellte aus dieser Säure mittelst alkoholischer Natronhydratlösung das Natriumsalz dar, ganz so, wie es bereits oben beschrieben wurde, und fällte, um zu sehen, ob die vorliegende Substanz ein einheitlicher Körper oder ein Gemisch verschiedener Säuren sei, die alkoholische Lösung desselben mit Silbernitrat in 2 Fractionen.

Beide Niederschläge waren hellgelb, bräunten sich aber beim Trocknen ziemlich stark.

Von Fraction I gaben 0,3492 g 0,1084 g metallisches Silber = 31,04 Proc.

Von Fraction II - 0,2747 - 0,0831 - - - = 30,24 Proc.

Die Differenz beider Bestimmungen ist so unerheblich, dass die in beiden Niederschlägen enthaltenen Silbersalze als identisch zu betrachten sind und in dem fraglichen gelben Oel nur eine Säure angenommen werden kann.

Ich unterwarf das Salz der 2. Fraction der Elementar-Analyse, nachdem es bei 100—105 ° C. getrocknet worden war. Es gaben

I. 0,3782 g Substanz 0,6551 g CO^2 und 0,2327 H^2O und 0,1145 g Silber.

II. 0,3465 - - 0,5983 g CO^2 und 0,2129 H^2O und 0,1055 g metallisches Silber.

Es berechnen sich in

	I	II	Im Mittel	Berechnet für $C^{14}H^{25}(OH)^2O^2Ag$
C =	47,22	47,04	47,13	45,78
H =	6,83	6,82	6,82	7,36
Ag =	30,27	30,44	30,35	29,43
O =	15,68	15,70	15,70	17,43

Die kleinen Differenzen, welche zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen vorkommen, dürften dadurch zu erklären sein, dass bei der mit dem Trocknen des Silbersalzes stattfindenden Bräunung auch eine theilweise Wasser-Abspaltung der OH-Gruppen eingetreten ist, wodurch naturgemäss der Kohlenstoffgehalt etwas steigen, der des Wasserstoffs etwas fallen muss.

Dieser Schluss findet seine Bestätigung in den Resultaten, welche das Schmelzen des Hirseöls mit überschüssigem Kali lieferte.

Es kommt daher der Säure jedenfalls die Formel $C^{13}H^{25}\begin{cases}(OH)^2\\ COOH\end{cases}$ zu, sie ist also eine einbasische, dreiwerthige Säure. Von ihren Eigenschaften sei erwähnt, dass sie in Wasser unlöslich ist, leicht aber von Alkohol und Aether aufgenommen wird. Bei gewöhnlicher Temperatur salbenartig, erstarrt sie bei ca. 45 ° C., wird bei ca. 50 ° weich und ist erst bei 60 ° völlig geschmolzen. Ihre Alkalisalze sind leicht löslich und schäumen stark beim Schütteln, sie konnten nicht krystallisirt werden. Ihre Lösungen geben mit den Salzen der Erdalkalien und Schwermetalle flockige Niederschläge.

Von Derivaten der Säure wurden vorläufig nur eine Acetylverbindung dargestellt, indem erstere mit Essigsäure-Anhydrid eingedampft wurde und wodurch ein in niederer Temperatur erstarrender, öliger Körper erhalten wurde, der in Alkohol, zum Unterschiede von der Säure selbst, kaum löslich war.

Ueberblicken wir die bisher erlangten Resultate, so stehen mit ziemlicher Sicherheit die Formeln folgender Oxydationsproducte fest.

$C^6H^{12}O^2$,

$C^6H^{11}(OH)O^2$,

$C^{14}H^{26}(OH)^2O^2$.

3) Schmelzen mit Kalihydrat.

Bei ungesättigten Verbindungen, welche eine oder mehrere doppelte Bindungen enthalten, führt das Schmelzen mit überschüssigem Kalihydrat immer dazu, dieselben grade an der Stelle der doppelten Kohlenstoffbindung zu lösen und so in einfachere Körper überzuführen; Crotonsäure giebt z. B. 2 Moleküle Essigsäure, nach der Gleichung

$$CH^3 \cdot CH : CH \cdot COOH + 2H^2O = CH^3COOH + CH^3COOH + H^2.$$

Da die Hirseölsäure nun ebenfalls eine ungesättigte Säure ist, so konnte ich erwarten, aus derselben durch Schmelzen mit Aetzkali mehrere Producte zu erhalten, welche mir ebenfalls, wie der Weg der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat, einen Schluss auf die Constitution der Hirseölsäure zuliessen.

Ich schmolz also in einer Silberschale circa 20 g Oel mit einer hinreichenden Menge Aetzkali und wenig Wasser zusammen, bis das Ganze ruhig floss und sich bereits anfingen, brennbare Dämpfe zu entwickeln.

Die erkaltete Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Ich erhielt ein lebhaft sauer reagirendes Destillat, aber, zum Unterschiede von der nach der Oxydation mit $KMnO^4$ ausgeführten Destillation, darin keine öligen Tropfen. Dies war auffallend und liess schon von vornherein erkennen, dass Capronsäure in diesem Destillat vermuthlich nicht enthalten war, obwohl ich diese bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten hatte.

Das Destillat, welches bis zum Verschwinden der sauren Reaction für sich gesammelt wurde, zeigte dagegen einige unlösliche Flocken; es wurde daher filtrirt, mit Soda gesättigt und durch Eindampfen concentrirt. Bei der Prüfung desselben mit ammoniakalischer Silberlösung erfolgte keine Reduction, es war somit auch hier Ameisensäure nicht vorhanden. (A. Bauer und K. Hasura erhielten beim Schmelzen der Hanfölsäure mit Kaliumhydrat neben anderen Producten auch Ameisensäure; vergl. Chemisches Centralblatt 1886. 668.) Dagegen ergab die Reaction mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure grosse Mengen von Essigäther; ebenso trat auch beim Erhitzen mit arseniger Säure der intensive Kakodylgeruch auf. Aus beiden Versuchen ergab sich daher die Anwesenheit und zwar be-

deutender Mengen von Essigsäure, welche als Spaltungsproduct bei der Einwirkung von $KMnO^4$ nicht beobachtet wurde.

Als ich behufs Abscheidung der in dem Salzgemisch etwa vorhandenenen höheren Fettsäuren dessen concentrirte Lösung mit Schwefelsäure übersättigte, trat hier kaum eine Trübung und gar nicht die Abscheidung öliger Tropfen ein, ein deutlicher Beweis, dass Capronsäure in dem Destillat der sauer gemachten Kalischmelze in der That nicht vorhanden war.

Beim Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Aether und dem Verdunsten desselben in einem hohen Becherglase hinterblieb ein schwach öliger, scharf riechender Rückstand, der zwischen 100 bis 120 ° C. siedete und zum grössten Theil aus Essigsäure bestand, während ein nur geringer Theil desselben Buttersäure bildete. Es ergab sich dies aus dem Auftreten öliger Tropfen, als der Verdunstungs-Rückstand mit wenig Wasser vermischt wurde und aus der Bildung von angenehm riechendem Aethyl-Ester, nachdem die durch Filtriren durch ein nasses Filter von der Essigsäure getrennten Oeltropfen mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure erwärmt worden waren.

Wir hätten demnach in dem Destillat nur die Anwesenheit von Essigsäure und geringer Mengen Buttersäure constatirt.

Da ich vermuthete, dass die oben erwähnten unlöslichen Flocken geringe Antheile einer höheren Fettsäure seien, so wurden sie durch Filtration getrennt und ihr Schmelzpunkt bestimmt. Dieser lag bei 43 — 44 Grad, der Wiedererstarrungspunkt bei 41,5 ° C.

Diese Zahl schien mir auf die Anwesenheit von Laurinsäure hinzudeuten, deren Schmelzpunkt bekanntlich bei 43,6 ° C. liegt.

Da ich nun bei der inzwischen weiter fortgesetzten Destillation mit Wasserdampf beständig neue Flocken und Gerinnsel erhielt, die von Zeit zu Zeit geprüft, immer wieder den Schmelzpunkt 43 — 44 ° C. ergaben, so mussten diese einem einheitlichen Körper angehören. Ich isolirte auf diesem Wege durch mehrtägige Dampfdestillation circa 5 Decigramm.

Die so gewonnene Verbindung wurde durch Erhitzen geschmolzen, vom Wasser befreit und direct der Elementar-Analyse unterworfen.

I. Es gaben 0,1148 g Substanz 0,3109 g CO^2 und 0,1196 g H^2O,
II. ferner 0,0972 g Substanz 0,2599 CO^2 und 0,1032 g H^2O.

	Es berechnet sich aus			Berechnet für
	I	II	Im Mittel	$C^{12}H^{24}O^2$ (Laurinsäure)
C =	72,99	72,94	72,96	72,00
H =	11,58	11,72	11,65	12,00
O =	15,43	15,34	15,39	16,00

Man sieht aus diesen Resultaten, dass der fragliche Körper, dem die Eigenschaft zukommt, in geringem Grade mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein, also auf der Grenze zwischen flüchtigen und nicht flüchtigen Fettsäuren zu stehen, kaum etwas anderes als Laurinsäure sein konnte.

Um aber jeden Zweifel zu beseitigen, suchte ich dieselbe auch aus der in dem Destillationskolben zurückgebliebenen Hauptmenge des salbenartigen Schmelzproductes zu isoliren.

Dasselbe wurde in Alkohol gelöst, durch frisch ausgeglühte Thierkohle entfärbt und nach der Filtration mit wenig Wasser vermischt, bis eine schwache Trübung entstand. Diese wurde durch Erwärmen wieder zum Verschwinden gebracht; darauf liess ich die Flüssigkeit erkalten. Es zeigte sich sodann ein flockig krystallinischer Niederschlag, welcher abfiltrirt wurde, während die Hauptmenge der Subtanz noch im Filtrat gelöst war.

Eine Schmelzpunktbestimmung des Niederschlags ergab etwas über 50° C. Wir hatten somit in diesem Körper jedenfalls eine derjenigen Säuren des Hirseöls, welche laut einer früheren Angabe (S. 397) bis zu 5 Proc. desselben ausmachen und deren Bleisalz in Aether unlöslich war.

Das Filtrat wurde ebenfalls wieder mit wenig Wasser, d. h. bis zur bleibenden Trübung versetzt und ganz wie vorhin verfahren. Der hier entstandene Niederschlag schmolz bei 45° C. Es wurde daher noch eine weitere fractionirte Fällung mit Wasser ausgeführt, worauf ich in der That eine in weissen Warzen und farblosen Nadeln krystallisirende Säure erhielt, welche bei 44—43° C. schmolz.

Diese wurde gesammelt, mit alkoholischer Natronlauge neutralisirt, durch Einleiten von Kohlensäure vom etwa überschüssigen Natriumhydrat befreit und in dieser Lösung ganz mit alkoholischer Silbernitratlösung ausgefällt. Ich erhielt einen flockigen, rein weissen Niederschlag, der reichlich mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet wurde. Es färbte sich dabei etwas braun. Dieser Niederschlag musste laurinsaures Silber sein.

0,2498 g desselben gaben 0,0882 g metallisches Silber, gleich 35,30 Proc. Eine 2. Bestimmung ergab aus 0,2130 g Salz 0,0760 g Silber gleich 35,77 Proc. Da das laurinsaure Silber ($C^{12}H^{23}O^2Ag$) 35,17 Proc. Siber enthält, so war in der That der betr. Niederschlag vom Schmelzpunkt 43 — 44 ⁰ C. und damit auch der Hauptantheil des Schmelzproductes Laurinsäure ($C^{12}H^{24}O^2$).

Es war mir daher gelungen, auf zwei Wegen diesen Körper aus der Schmelze zu isoliren, ohne dass ich nöthig hatte, den bekanntlich sehr umständlichen Weg der fractionirten Fällung mittelst essigsauren Magnesiums behufs Trennung verschiedener Fettsäuren einzuschlagen. —

Wir kehren nun nochmals zu der Kalischmelze zurück. Nach den vorläufigen qualitativen Ermittelungen suchte ich auch die Quantität der gebildeten flüchtigen Säuren zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden 18 g Hirseölsäure mit Kalihydrat geschmolzen, bis die Entwicklung von Wasserstoff nachgelassen hatte.

Die wässerige Lösung der Schmelze versetzte ich jetzt mit Phosphorsäure, statt wie zuerst mit Schwefelsäure, und destillirte bis zum Aufhören der saueren Reaction im Destillat. Das letztere wurde mit reinem geglühten Natriumcarbonat gesättigt, ich verbrauchte dazu genau 3,40 g. Die Salzlösung wurde bis zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heissem Alkohol ausgezogen, filtrirt und wieder bis zur Trockne verdampft.

Das so erhaltene ziemlich weisse Salzgemisch wurde erst im Wasserbade, dann bei 170⁰ C. getrocknet und gewogen. Ich erhielt 5,219 g. Schon hieraus ergiebt sich, dass dieses Salzgemisch zum grössten Theil aus essigsaurem Natron bestehen musste, denn aus 3,4 g Na^2CO^3 entstehen beim Sättigen mit Essigsäure 5,26 g, beim Sättigen mit Buttersäure 7,05 g. Zur grösseren Sicherheit wurde aber auch noch der Natriumgehalt des trockenen Salzes durch Veraschen bestimmt. Ich erhielt aus 0,6256 g des trockenen Salzgemisches 0,3710 g Natriumcarbonat = 59,3 Procent. Der Procentgehalt des trocknen essigsauren Natrons beträgt 64,63, der des buttersauren 48,18. Wir haben daher in der That grösstentheils Essigsäure erhalten. Man sieht aber, dass die Menge der erhaltenen Essigsäure nicht hinreicht, um auch die Zerlegung der Capronsäure erklären zu können; sie war allerdings etwas grösser als sie dem Zerfall der Verbindung $C^{14}H^{26}(OH)^2O^2$ entspricht.

Es konnte also noch möglicherweise in dem saueren wässrigen Destillationsrückstande eine nicht flüchtige Säure gelöst sein, deren Bildung sich um so mehr erklären würde, als ich ja in der angewandten Hirseölsäure notorisch eine Oxysäure zur Kalischmelze benutzte.

Ich zog daher die von der erstarrten Laurinsäure abgegossene und mit Wasser nachgespülte Flüssigkeit in einem Scheidetrichter wiederholt mit Aether aus. Dieser Auszug hinterliess beim Verdunsten kaum wägbare Mengen Rückstand; es konnten daher Bernsteinsäure und die höheren Homologen dieser Reihe nicht in der Kalischmelze enthalten sein. Dagegen war Oxalsäure nicht ausgeschlossen.

Ich versetzte deshalb die durch Erwärmen vom Aether befreite saure Flüssigkeit bis zur alkalischen Reaction mit Kalilauge, gab dann einen Ueberschuss Essigsäure hinzu und hinreichend Chlorcalcium. Auf diese Weise konnte sich kein phosphorsaurer Kalk abscheiden, der entstandene Niederschlag musste oxalsaurer Kalk sein. Ich erhielt in der That nach mehrstündigem Stehen einen reichlichen Bodensatz, derselbe wurde gut ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure auf 200 ccm aufgefüllt. 20 ccm davon verbrauchten mir zur Titrirung mit Kaliumpermanganat 13,5 ccm einer Chamäleonlösung, deren Titer = 0,00481 Fe war.

Folglich entsprachen die angewandten 20 ccm 0,0731 g Oxalsäure; mithin waren in der gesammten Kalischmelze 0,73 g Oxalsäure enthalten.

Die in dem übrig gebliebenen Theile der 200 ccm Flüssigkeit enthaltene Säure wurde durch Eindampfen der vom Gyps abfiltrirten Lösung auch in Krystallen gewonnen, so dass kein Zweifel über deren Auftreten waltet.

Allerdings ist auch deren Menge viel zu gering, als dass sie die Zerlegung der fraglichen Capronsäure bez. Oxycapronsäure erklären könnte. Man muss daher vermuthen, dass der Hauptantheil desjenigen Radicals, welcher bei der Oxydation mit $KMnO^4$ und darauf folgender Destillation Capronsäure bildete, in irgend einer Form, möglicherweise als Hexylalkohol den nicht flüchtigen Säuren bez. der Laurinsäure beigemischt ist. Ich stellte aus diesem Grunde das Gewicht der gesammten festen, beim Schmelzen erhaltenen Fettsäuren fest und fand von 18 g in Arbeit genommener Hirseölsäure nach sorgfältigem Waschen und Trocknen bei 120° 14,39 g eines

Gemisches der Laurinsäure mit einem oder mehreren unbekannten Körpern.

Würde beim Schmelzen der Hirseölsäure mit Kalihydrat von nicht flüchtigen Säuren nur Laurinsäure gebildet worden sein, dann hätten nach folgender Gleichung nur 11,1 g fester Rückstand erhalten werden können.

$$\underset{324}{C^{20}H^{36}O^{3}} + 3H^{2}O = \underset{200}{C^{12}H^{24}O^{2}} + C^{2}H^{4}O^{2} + C^{6}H^{12}O^{2} + 2H.$$

Es ergiebt sich also daraus ganz unzweifelhaft, dass der Theil der Formel der Hirseölsäure, welcher bei der Oxydation mit $KMnO^4$ Capronsäure lieferte, nach der Abdestillation der flüchtigen Essigsäure und der geringen Menge Buttersäure noch im Rückstande enthalten, also der Laurinsäure beigemischt war.

Was aber dies für ein Körper ist, konnte bis jetzt noch nicht constatirt werden.

Die Resultate der Kalischmelze sind also folgende:

$C^2H^4O^2$, Essigsäure.
$C^{12}H^{24}O^2$, Laurinsäure,
ein noch unbekannter Körper, vermuthlich mit 6 Atomen Kohlenstoff,
Buttersäure }
Oxalsäure } in geringer Menge.

4) Trockene Destillation des Hirseöls.

Wenn man Hirseöl in einer Retorte im Sandbade oder besser Bleibade stark erhitzt, so tritt zunächst bei einer gewissen Temperatur lebhafte Schaumbildung ein. Es entwickeln sich dabei zunächst grössere Mengen von Wasserdampf. Ist diese Reaction vorüber, so siedet das Oel ruhig bei einer 300° C. übersteigenden Temperatur und zerfällt in eine Anzahl kleinerer Moleküle.

Ich fand unter den Producten ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas, welches ich für Methan halte, ferner einen leicht flüchtigen Körper von äusserst stechendem Geruch, dessen Siedepunkt zwischen 40 — 50° C. liegt, und ausserdem eine Reihe höher siedender Verbindungen; daneben wurde noch fortwährend die Bildung von Wasser beobachtet.

Bei der Fractionirung des Rohdestillats ging die grössere Menge des Gemisches bei 200 — 220° C. über. Da ich vermuthete, dass

hier eine einheitliche Verbindung vorlag, verwandte ich die zwischen 216 — 220° C. liegende Fraction zur Elementar-Analyse. Ich fand darin im Mittel zwei gut stimmender Analysen 75,01 Proc. Kohlenstoff und 11,86 Proc. Wasserstoff; es waren also darin noch 13,13 Proc. Sauerstoff vorhanden, während die Hirseölsäure davon 15,94 Proc. enthält.

Die vorliegende Flüssigkeit zeigte ein ölartiges, gelbliches Aussehen, mischte sich nicht mit Wasser und besass einen brenzlichen Geruch. Blaues Lackmuspapier röthete sie nicht sofort, sondern erst, als dasselbe mit wässerigem Alkohol benetzt wurde.

Als ich behufs Ueberführung dieser Säure in ein Salz sie mit verdünnter Natronlauge erwärmte, zeigte es sich, dass nur ein Theil der Substanz verseifbar war, während der übrige Theil auf der Lauge in Form öliger Tropfen herumschwamm. Die bei 216 — 220° C. übergegangene Flüssigkeit bestand demnach aus mindestens 2 Körpern. Der nicht verseifbare Bestandtheil wurde aus der Lauge mit Aether ausgeschüttelt und letztere bis zur Trockne verdampft, darauf mit Alkohol aufgenommen. Durch Einleiten von Kohlensäure entfernte ich jetzt den noch im Alkohol gelösten Ueberschuss von Natriumhydrat und verwandte einen Theil des Filtrats direct zur Darstellung des Silbersalzes, indem ich ihn mit alkoholischer Höllensteinlösung versetzte. Um zu sehen, ob das so erhaltene Natriumsalz etwa noch ein Gemisch mehrerer Salze sei, fällte ich ebenfalls wieder in mehreren Fractionen:

Fraction I. 0,2616 g trocknes Silbersalz gab nach der Verbrennung 0,1072 metallisches Silber = 40,97 Proc.

Fraction II.

a) 0,3371 g Substanz lieferten 0,1341 g Ag = 39,78 Proc.

b) 0,3018 g - - 0,1202 g Ag = 39,82 Proc.

Fraction III. 0,4361 g Substanz lieferten 0,1704 g metallisches Silber = 39,07 Proc.

Die Differenzen der Silbermengen unter den einzelnen Fractionen erscheinen demnach so gering, dass wenigstens in jeder Fraction ein einheitlicher Körper angenommen werden kann. Ich untersuchte das Silbersalz der Fraction II, welches ebenso wie das der Fraction III frischgefällt rein weiss war und selbst nach dem Trocknen sein Aussehen nur sehr wenig verändert hatte, während das der Fraction I schwach gelb erschien. Beim Erhitzen über

100^0 C. nahmen sie alle drei eine bräunliche Farbe an, wobei ein eigenthümlich süsslicher Geruch bemerkbar wurde.

I. 0,3943 g Substanz gaben 0,5903 g CO^2 und 0,2173 g H^2O.

II. 0,4015 g - - 0,5999 g CO^2, 0,2239 g H^2O und 0,1612 g Ag.

Es berechnet sich daraus

	I	II	III	IV	Im Mittel
C =	40,83	40,74	—	—	40,78
H =	6,12	6,19	—	—	6,15
Ag =	—	40,15	39,78	39,82	39,91
O =	—	12,92	—	—	12,92

Für diese Zusammensetzung stimmt am besten die Formel $C^9H^{15}O^2Ag$ mit

41,06 C
5,70 H
41,06 Ag
12,16 O.

Da man indess bei Silbersalzen grösstentheils etwas mehr Silber als berechnet wird, findet, weshalb denn auch der Kohlenstoffgehalt etwas geringer gefunden wird, so ist auch die Formel $C^{10}H^{17}O^2Ag$ wahrscheinlich mit

43,32 C
6,13 H
38,98 Ag
11,55 O.

Die betreffende Säure $C^9H^{16}O^2$ oder $C^{10}H^{18}O^2$ wäre also ungesättigter Natur und dies erklärte auch ihr eigenthümliches Verhalten gegen verschiedene Reagentien.

Sie bildet in freiem Zustande eine fast farblose Flüssigkeit, welche sich mit Brom zu verbinden vermag. Ihr Calciumsalz ist in Wasser unlöslich und kann durch Fällen der wässerigen Lösung des Natriumsalzes als ein flockiger Niederschlag erhalten werden, welcher indess durch Alkohol wieder gelöst wird. Ihr Silbersalz ist und bleibt beim Trocknen weiss.

Das interessanteste Verhalten aber zeigt die aus ihrem Natriumsalz abgeschiedene freie Säure gegen eine wässerige concentrirte Lösung von Aluminiumchlorid oder Zinkchlorid. Wenn man erstere mit diesen Reagentien schüttelt, so beginnt sie sich nach einiger Zeit zu verdicken, um bald darauf eine fadenziehende und später sogar elastische Masse zu bilden.

Offenbar ist diese Erscheinung durch eine zwischen mehreren Molekülen eintretende Condensation hervorgerufen. Der so erhaltene ziemlich feste Körper zeigte einige Unterschiede von der ihn bildenden Säure. Er war zum Beispiel in Alkohol völlig unlöslich geworden.

Da ich die Eigenschaft, sich mit wässeriger Al^2Cl^6-Lösung zu verdicken, nachträglich auch bei dem unverändert gebliebenen Hirseöl, resp. der reinen Hirseölsäure constatirte, so ist durch den Versuch der trockenen Destillation des Oeles der Beweis geliefert, dass der Atomcomplex, welcher die beschriebenen Erscheinungen in dem Rohöl zeigt, sich auch nach der starken Erhitzung bis über 300°, also nach der Destillation, noch unverändert erhält.

Der Zerfall des Moleküls tritt bei diesem Process demnach an anderer Stelle ein, als bei der Oxydation mit wässerigem Kaliumpermanganat und beim Schmelzen mit Kalihydrat.

5) Schlüsse aus den bisherigen Untersuchungen.

Wenn ich es jetzt versuchen soll, die bisher erlangten Resultate zu verwerthen, indem ich aus ihnen die für die Molekulargrösse und die Constitution der Hirseölsäure möglichen Schlüsse ziehe, so können für diesen Zweck nur die Producte der Oxydation mit $KMnO^4$ und der Kalischmelze in Betracht kommen. Diejenigen der trockenen Destillation sind dagegen zu mannigfaltig und entstehen bekanntlich auch meist nicht durch glatte Reactionen.

Unter den Producten der Oxydation treten wegen ihrer Menge besonders zwei hervor, die Capronsäure (vorläufig noch nicht bekannter Structur) $C^6H^{12}O^2$ und eine Oxysäure $C^{14}H^{26}(OH^2)O^2$. Da wir annehmen können, dass die Spaltung des Moleküls bei der Oxydation nur an der Stelle der doppelten Bindung eintritt, so würde das Auftreten der genannten beiden Producte am besten durch eine Zweitheilung des Moleküls der Hirseölsäure zu erklären sein.

Freilich müsste dann die Formel der Hirseölsäure statt $C^{18}H^{32}O^2$ wie wir oben Seite 1083 fanden, $C^{20}H^{36}O^2$ sein; die Spaltung würde dann nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C^5H^{11}CH : CHC^{13}H^{25}O^2 + 2O + 2H^2O = C^5H^{11}COOH + C^{14}H^{28}O^4.$$

Der Einfachheit wegen lege ich den folgenden Betrachtungen immer die Formel $C^{20}H^{36}O^2$ zu Grunde, obgleich das von mir verwendete Hirseöl, wie wir oben sahen, $C^{20}H^{36}O^3$ ergeben hatte, also eine Oxysäure war.

Die Resultate der Elementar-Analyse hindern uns auch nicht, die Formel $C^{20}H^{36}O^{2}$ [1] (abstrahirt von $C^{20}H^{36}O^{3}$) anzunehmen, da der gefundene Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt gleich gut für beide Formeln stimmt, nämlich sowohl für $C^{18}H^{32}O^{3}$, als $C^{20}H^{36}O^{3}$.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C^{18}H^{32}O^{3}$	Berechnet für $C^{20}H^{36}O^{3}$
C =	73,24	72,97	74,07
H =	10,82	10,81	11,11
O =	15,94	16,22	14,82

Der Körper $C^{6}H^{11}(OH)O^{2}$ (Oxycapronsäure), welcher als dritter unter den Oxydationsproducten auftritt, kann in diesem Falle nur als durch secundäre Oxydationswirkung auf $C^{6}H^{12}O^{2}$ entstanden gedacht werden.

Welcher Natur die Säure $C^{14}H^{26}(OH)^{2}O^{2}$ ist, ergiebt sich ganz deutlich aus den Producten der Kalischmelze. Als wichtigsten Körper finden wir hier Laurinsäure und Essigsäure. Durch das schmelzende Kali ist also auch die zweite doppelte Bindung, welche bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat durch zwei Hydroxylgruppen unter Bildung von $C^{14}H^{26}(OH)^{2}O^{2}$ aufgelöst wurde, gesprengt worden; das Resultat des Zerfalles waren Laurinsäure $C^{12}H^{24}O^{2}$ und Essigsäure $C^{2}H^{4}O^{2}$.

Die Säure $C^{14}H^{26}(OH)^{2}O^{2}$ ist demnach nichts anderes als Dioxymyristinsäure, also eine Säure normaler Structur, deren beide Hydroxyl-Gruppen am Anfange der Kohlenstoffkette, d. h. an 2. und 3. Stelle gelagert sein müssen.

Ihre Structur ist also unzweifelhaft folgendermaassen auszudrücken:

$$\overset{\text{I}}{C}H^{3}\overset{\text{II}}{C}H(OH)\cdot\overset{\text{III}}{C}H(OH)\cdot(CH^{2})^{10}\cdot COOH.$$

Der Theil des Moleküls der Hirseölsäure, welcher bei der Oxydation mit $KMnO^{4}$ die Dioxymyristinsäure lieferte, kann demnach nur die von der Myristinsäure abgeleitete ungesättigte Säure $C^{14}H^{26}O^{2}$ gewesen sein, welche in freiem Zustande bisher noch nicht dargestellt worden ist.

Wir finden somit, was die Laurinsäure und die Essigsäure anbetrifft, in den Resultaten der Kalischmelze eine Bestätigung der Resultate der Oxydation mittelst $KMnO^{4}$.

Schwieriger gestaltet sich die Sache bezüglich des 2. Spaltungsproductes, der Capronsäure $C^{6}H^{12}O^{2}$. Man hätte nämlich auch beim

---

1) Vergl. das am Ende dieser Arbeit im Nachtrag Gesagte.

Schmelzen mit Kali das Auftreten dieser Säure erwarten sollen; statt dessen wurden aber nur Essigsäure und nur wenig Buttersäure constatirt.

Die Menge der Essigsäure war ziemlich eben so gross, als sie nach der Spaltungsweise der Theilformel $C^{14}H^{26}O^2$ in $C^2H^4O^2$ und $C^{12}H^{24}O^2$ erwartet werden konnte.

Da wir aber aus der quantitativen Bestimmung der Reactionsproducte der Kalischmelze sahen, dass ausser Laurinsäure noch ein erheblicher Theil der Hirseölsäure als nicht flüchtig zurückblieb, nämlich statt der berechneten 11,1 14,39 Gramm, so muss in diesem Ueberschuss dasjenige organische Radical liegen, welches bei der Oxydation mit $KMnO^4$ die Capronsäure und Oxycapronsäure lieferte. Dieser Theil, welcher vermuthlich auch die Bildung der oben gefundenen 0,7 g Oxalsäure veranlasste, enthält ganz sicher das überschüssige Atom Sauerstoff, welches die angewandte Oelsäure der Formel $C^{20}H^{26}O^3$ besitzen muss.

Da ich nun bei der Oxydation Capronsäure bez. Isocapronsäure erhielt, die beim Schmelzen mit KOH nicht auftrat, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass jenes noch unbekannte Radical mit einem isomeren Hexylalkohol in naher Beziehung steht.

Dieser Punkt bedarf freilich noch weiterer Untersuchung, bevor die rationelle Structur der Gesammtformel festgestellt werden kann.

Mit Ausschluss dieses fraglichen Theils ist aber die Structur der Oxy-Hirseölsäure durch vorliegende Untersuchungen festgestellt; ich gebe ihr demnach folgende, z. Th. rationelle Formel:

$$\underbrace{\{C^6H^{12}O\}:CH\cdot CH}_{\text{Constitution noch unbekannt.}}:CH\cdot(CH^2)^{10}\cdot COOH$$

Die davon abgeleitete Formel der nicht sauerstoffhaltigen, vermuthlich in der Hirsefrucht vorhandenen und in dieser Arbeit beständig erwähnten Hirseölsäure ist demnach

$$\underbrace{\{C^6H^{12}\}:CH\cdot CH}_{\text{Constitution noch unbekannt.}}:CH\cdot(CH^2)^{10}\,COOH$$

Nachtrag.

Eben im Begriff, diese Arbeit zu veröffentlichen, erhalte ich den letzten Bericht der deutschen chemischen Gesellschaft (Nr. 14, 20. Jahr-

gang), in welchem auf Seite 2735 eine Notiz von L. M. Norton und H. A. Richardson „Ueber Leinölsäure" enthalten ist.

Da über die Leinölsäure in neuester Zeit von verschiedenen Forschern, deren Resultate nicht durchweg übereinstimmten, gearbeitet wurde und bald die Formel $C^{16}H^{28}O^2$, bald $C^{18}H^{32}O^2$ aufgestellt wurde, so ist es interessant zu erwähnen, dass neuerdings von obigen Forschern die Leinölsäure im Vacuum destillirt wurde, worauf man deren Dampfdichte gleich 153, entsprechend der Formel $C^{20}H^{36}O^2$ fand. Bereits in Band 25, Jahrg. 1887 dieses Archivs sprach ich die Vermuthung der Aehnlichkeit der Hirseölsäure mit der Leinölsäure aus.

Beiträge zur maassanalytischen Bestimmung der Borsäure.

Von Dr. Hans Will in Elberfeld.

Bekanntlich wird die Borsäure weder in wässeriger noch in weingeistiger Lösung direct durch Abdampfen bestimmt, weil sich Theile derselben mit den Wasser- oder Weingeistdämpfen verflüchtigen. Man neutralisirt vielmehr mit überschüssigem kohlensauren Natron, dampft ab und ermittelt nach dem Glühen einerseits den Gewichtsverlust, andererseits die noch vorhandene Kohlensäure und berechnet daraus die vorhanden gewesene Borsäure (Methoden von Schaffgotsch und H. Rose.)[1] Ebenso genau, doch reitraubender sind die Methoden von C. Marignac und die Bestimmung als Borfluorkalium.[2]

Da es mir aber gerade darauf ankam, möglichst schnell eine Bestimmung freier Borsäure auszuführen,[3] versuchte ich zuerst, dieselbe in eine unlösliche Verbindung mittelst Baryt oder Kalk überzuführen und den überschüssigen Rest der letzteren zurückzutitriren, erhielt auch mit Barytwasser annähernde Resultate, gab jedoch die Versuche in dieser Form auf, nachdem ich gefunden hatte, dass eine wässerige Borsäurelösung mit Barytwasser behandelt, anfangs klar bleibt, dann einen starken Niederschlag giebt, welcher nach Erreichung eines Maximums, bei weiterem Zusatze von Barytwasser,

---

1) Siehe auch Fresenius, quant. Analyse, 6. Auflage, Bd. I, S. 422 u. f.

2) Stromeyer, Ann. d. Chem. u. Ph. 100, 82.

3) Auch für die Bestimmung freier Borsäure in Verbandstoffen müssen sich die weiter unten beschriebenen Methoden eignen.

allmählich wieder an Intensität abnimmt, bis schliesslich die Flüssigkeit klar wird. Da man diesen Punkt des Verschwindens der Trübung sehr gut treffen kann, so versuchte ich sogleich, ob es nicht gelingen könnte, unter Anwendung von Lösungen von bekanntem Borsäuregehalte wenigstens einen empirischen Verbrauch von Baryt auf bestimmte Mengen von Borsäure zu constatiren, wie ja auch beispielsweise bei der Reaction von Traubenzucker auf alkalische Kupferlösung in der Siedhitze kein proportionales, sondern ein (von Märker ermitteltes) empirisches Verhältniss zwischen der angewandten Traubenzuckermenge und derjenigen des reducirten Kupferoxyduls besteht.

1) Es wurde eine zweiprocentige Borsäurelösung angewandt und 10 ccm davon = 0,2 g H^3BO^3 zur Titration mit Barytwasser (38,5 ccm = 10 ccm Normalsäure) verwendet. Die zuerst klar bleibende Lösung trübte sich bei weiterem Zusatze von Barytwasser stark, die Trübung nahm ab und verschwand völlig, nachdem 13 ccm Barytwasser verbraucht worden waren.

2) Zu dieser klar gewordenen Mischung wurden nun noch 10 ccm zweiprocentiger Borsäurelösung hinzugefügt und wie vorher mit Barytwasser behandelt. Nach dem Zusatze von 1,9 ccm des letzteren trat deutliche Trübung auf, welche nach dem Zufliessenlassen von insgesammt 25,5 ccm Barytwasser in völlige Klärung überging.

3) Bei Anwendung einer Borsäurelösung von 0,6 : 30 trat nach dem Verbrauche von 5,4 ccm Barytwasser Trübung und nach dem Gesammtverbrauche von 38 ccm völlige Klärung auf.

Bei der Berechnung der Resultate ging ich von der Ansicht aus, dass die Einwirkung des Barytes auf Borsäure in wässeriger Lösung sich genau in analoger Weise vollziehen dürfte, wie sie bei der Bildung des Borax durch Neutralisation von Borsäurelösung mit kohlensaurem Natron thatsächlich stattfindet, nämlich:

$$1)\ 4H^3BO^3 + Na^2CO^3 = Na^2B^4O^7 + CO^2 + 6H^2O,$$

$$2)\ \underset{248}{4H^3BO^3} + \underset{171}{Ba(OH)^2} = BaB^4O^7 + 7H^2O.$$

Berechnet man nach der letzten Gleichung, wie viel Baryt ($Ba(OH)^2$) erforderlich sein müsste zur Sättigung von 0,6 g Borsäure, so ergiebt sich nach der Gleichung:

$$248 : 171 = 0,6 : x = 0,414\ \text{g}.$$

Vergleicht man hiermit die Barytmenge, welche zur völligen Klärung des zuerst erhaltenen Niederschlages in 30 g der zwei-

procentigen Borsäurelösung verbraucht wurde, so erhalten wir nach dem Ansatze:

$$38{,}5 : 0{,}855 = 38 : x = 0{,}844 \text{ g.}$$

Diese beiden Zahlen stehen gewiss nicht in einem zufälligen Verhältnisse zu einander, denn obgleich auch die gefundene Zahl 0,844 nicht genau das Doppelte von 0,414 ist, so bin ich doch geneigt, die unerhebliche Abweichung Versuchsfehlern zuzuschreiben und werde ich durch weitere, unten mitgetheilte analytische Resultate, welche genauer ausfielen, in dieser Ansicht bestärkt.

Hiernach hätte man bei Gegenwart von freier Borsäure die verbrauchte Menge Baryt, welche bis zur Klärung nothwendig ist, zu halbiren und nach folgendem Ansatze auf Borsäure zu berechnen:

$Ba(OH)^2 : 4H^3BO^3$ wie die gefundene und halbirte Menge Baryt zu der gesuchten Borsäure; in diesem Falle also:

$$171 : 248 = 0{,}422 : x = 0{,}612 \text{ statt } 0{,}6 \text{ g Borsäure.}$$

Die Versuche 1) und 2) ergeben nach dieser Rechnung je 0,21 und 0,41 g Borsäure, statt 0,2 und 0,4 g, welche genommen waren.

Auf meine Bitte löste mir hierauf Herr Pharmaceut Matthei hierselbst in einem 300 ccm-Kolben eine mir unbekannte Borsäuremenge auf, worauf ich nach dem Erkalten bis zur Marke auffüllte, um nach meiner Methode in einem aliquoten Theile der Lösung die Borsäure zu bestimmen.

4) 25 ccm dieser Lösung verbrauchten bis zur Wiederauflösung des gebildeten Niederschlages 11,3 ccm Barytwasser. Die Hälfte davon entpricht nach dem Ansatze

$$38{,}5 : 0{,}855 = 5{,}65 \text{ ccm} : x = 0{,}12535 \text{ g } Ba(OH)^2$$

$171 : 248 = 0{,}1253 : x = 0{,}1818$ g Borsäure in 25 ccm; multiplicirt man 0,1818 mit 12, so erhält man 2,181 g Borsäure auf 300 ccm, während 2,2 g genommen worden waren. In diesem Falle liess die Genauigkeit der Methode nichts zu wünschen übrig.

Ob die überschüssige Hälfte des zugesetzten Barytes mit dem gebildeten pyroborsauren Baryum eine vielleicht basische Verbindung eingeht, ist durch meine Versuche noch nicht entschieden, mir aber ziemlich wahrscheinlich geworden.

Versuche mit bekannten Boraxlösungen.

Die im Vorhergehenden beschriebene Methode versuchte ich auch zur Bestimmung gebundener Borsäure anzuwenden, nachdem die letztere mit Salzsäure aus ihrer Verbindung abgeschieden worden

war. Bekanntlich hat C. Schwarz-Elberfeld kürzlich in der Pharmaceutischen Zeitung ein Verfahren zur Bestimmung gebundener Borsäure veröffentlicht, welches sich darauf gründet, dass die durch Salpetersäure aus dem Borax etc. frei gemachte Borsäure Congoroth nicht verändert, so dass man also aus der Menge der verbrauchten Säure von bekanntem Gehalte, von welcher der letzte überschüssige Tropfen das Congoroth blauviolett färbt, die ausgeschiedene Borsäure berechnen kann. Ich konnte daher unter Anwendung dieser Methode controliren, ob ihre Resultate mit denjenigen meiner Methode übereinstimmen. Statt des Congorothes kann man sich nach meinen Erfahrungen mit demselben Erfolge des Aethyl- oder Methyloranges bedienen.

5) 15 ccm einer zweiprocentigen Boraxlösung = 0,3 g wurden mit Methylorange versetzt und erforderten bis zur Röthung 1,65 ccm Normalsalzsäure. Dasselbe Resultat wurde mit der von Schwarz empfohlenen wässerigen Congolösung erhalten.

Da das Aequivalent von $Na^2B^4O^7$, $10H^2O = \frac{382}{2} = 191$ ist, so enthielt hiernach die Lösung $1,65 \times 0,191 = 0,313$ g Borax.

Die so neutralisirte Lösung wurde nun mit Barytwasser versetzt und erforderte von demselben bis zur Klärung 12,2 ccm; $\frac{12,2}{2}$ ccm $= 0,1355$ g $Ba(OH)^2$. Da nun $4H^3BO^3$ (248) äquivalent sind $Na^2B^4O^7$, $10H^2O$ (= 382) so ergiebt sich die Proportion:

$171 : 382 = 0,1355 : x$ und hiernach enthält die Lösung 0,302 statt 0,3 g Borax, welche genommen waren.

Bei reinem Borax kann man die soeben von mir beschriebene Methode noch bedeutend vereinfachen. Lässt man nämlich direct Barytwasser auf Boraxlösung wirken, so kann man von vornherein erwarten, dass nur halb so viel Baryt zur Klärung des Gemisches nöthig sein wird, als zur Klärung der Lösung einer der Menge des angewandten Boraxes aequivalenten Borsäuremengen, da ja durch den Baryt eine aequivalente Menge Natriumhydroxyd frei gemacht wird, welche nun in ähnlicher Weise wirkt, wie die zweite Hälfte des zur Borsäurebestimmung nothwendigen Barytes.

6) 0,3 g Borax wurden in 15 ccm Wasser gelöst, mit Barytwasser versetzt und hiervon zur Klärung des trüben Gemisches 6,3 ccm Barytwasser = 0,139923 g $Ba(OH)^2$ verbraucht:

$$171 : 382 = 0,139923 : x.$$

Hiernach wurden 0,312 statt 0,3 g Borax gefunden.

7) Bei Anwendung einer Lösung von 0,2 g Borax in 10 ccm Wasser wurden fast genau 0,202 g gefunden.

8) 0,6 g Borax in 30 ccm Wasser gelöst, erforderten bis zum völligen Wiederauflösen des gebildeten Niederschlages 12,5 ccm Barytwasser = 0,277635 g $Ba(OH)^2$, diese × 2,234 = 0,62 statt 0,6 g Borax.

Hat man, wie in meinem Falle, ein Gemenge von Borax und freier Borsäure zu analysiren und will man dabei möglichst schnell zum Ziele gelangen, so combinirt man am besten die Methode von C. Schwarz mit dem von mir zu Anfang für freie Borsäure beschriebenen Verfahren, d. h. man titrirt zuerst die Lösung mit einer Salzsäure von bekanntem Gehalte unter Anwendung von Methylorange oder Congoroth als Indicator und berechnet nach dem so erhaltenen Resultate die Basis, beziehungsweise die gebundene Borsäure. Die neutralisirte Lösung wird darauf mit Barytwasser bis zur Klärung versetzt, wodurch man die Gesammtmenge an gebundener und freier Borsäure erfährt. Zieht man von der Summe die vorhin berechnete gebundene Borsäure ab, so erhält man die freie Borsäure.

9) Es wurde eine Lösung von Borax (0,3) : 15,0 mit einer Lösung von freier Borsäure (0,2) : 10 zusammengegossen und mit Normalsalzsäure titrirt unter Anwendung von Methylorange als Indicator. Es wurden verbraucht 1,65 ccm Normalsalzsäure = 0,31 g Borax.

Diese neutrale Flüssigkeit wurde mit Barytwasser bis zur Klärung versetzt und erforderte hiervon 25 ccm. Zieht man hiervon die in dem Versuche 6) für 0,3 g Borax ermittelten ccm Barytlauge (6,1 × 2 = 12,2 ccm) ab, so erhält man 12,8 ccm, welche der freien Borsäure entsprechen:

$$128 \times 0{,}0222 = 0{,}28416 \text{ g } Ba(OH)^2. \quad 171 : 248 = \frac{0{,}28416}{2} : x$$

= 0,206 g Borsäure statt 0,2 g.

10) Hierauf liess ich mir wiederum in einem 300 ccm-Kolben unbekannte Mengen Borsäure und Borax auflösen und füllte nach dem Erkalten bis zur Marke auf. 25 ccm der gut umgeschüttelten Flüssigkeit wurden mit Methylorange versetzt und erforderten bis zur deutlichen Röthung 2,2 ccm Normalsalzsäure. Dieselben entsprechen 0,088 g NaOH oder 0,042 g Borax in 25 ccm = 5,04 g in 300 ccm. Die neutrale Flüssigkeit wurde mit Barytlauge ver-

setzt und erforderte bis zur Klärung 43,5 ccm des letzteren, welche nun der Summe der freien und der gebundenen Borsäure entsprechen, 5,04 g Borax entsprechen 3,27 g Borsäure. 43,5 ccm Barytwasser enthalten 0,9657 g $Ba(OH)^2$.

$$171 : 248 = \frac{0,9657}{2} : x = 0,7 \text{ g Gesammtborsäure in 25 ccm.}$$

$0,7 \times 12 = 8,4$ g gebundener und freier Borsäure.

$8,4 - 3,27 = 5,13$ g **Borsäure in 300 ccm.**

11) 10 ccm derselben Lösung erforderten nach der Neutralisation 17,5 ccm Barytlauge. $\frac{17,5}{2}$ ccm $= 0,19325$ g $Ba(OH)^2$. $171 : 248 = 0,19325 : x = 0,2814$ g Gesammtborsäure. Diese mal $30 = 8,44$ g und von diesen 3,27 g gebundener Borsäure abgezogen, bleiben 5,17 g freier Borsäure in 300 ccm.

Ich sagte 5 g Borax und 5,1 g Borsäure an, während von jedem 5 g genommen worden waren.

Bestimmung von Chloriden neben Borsäure und Boraten.

Da die Anwesenheit von Chlornatrium bei der Borsäurebestimmung nicht stört, so versuchte ich umgekehrt, ob man nicht Chloride nach der Methode von Mohr neben Boraten und freier Borsäure und zwar in einer Operation titriren könnte.

Während man in Lösungen von reinem Borax unter Anwendung von chromsaurem Kalium als Indicator Chloride ohne Weiteres sehr genau titriren kann, ist dieses in Lösungen, welche neben Chloriden Borsäure oder neben dieser noch Borax enthalten, nicht möglich. Hat man Chloride neben freier Borsäure allein zu bestimmen, so ermittelt man zuerst durch Zusatz von Barytwasser bis zur Klärung die freie Borsäure. Wollte man nun mittelst verdünnter Schwefelsäure neutralisiren, so gelingt dies nicht, ohne dass dabei Borsäure frei gemacht wird, welche hernach auf das zugesetzte Silbernitrat einwirkt. Setzt man dagegen vor der Neutralisation mit Schwefelsäure mindestens soviel Normal-Natronlauge hinzu, als der Hälfte des verbrauchten Barytwassers entspricht, und neutralisirt dann mit verdünnter Schwefelsäure, so kann man nach Zusatz von 2—3 Tropfen Kaliumchromatlösung die Chloride bestimmen.

12) 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kochsalzlösung mit einer Lösung von 0,6 g Borsäure in 15 ccm Wasser verbrauchten bis zum Klarwerden 37,1 ccm Barytwasser = 0,599 g Borsäure; hiernach waren 4,8 ccm

Normalnatronlauge zur Sättigung der nach dem Zusatze von Schwefelsäure aus der Barytverbindung wieder frei werdenden Borsäure erforderlich. Es wurden nach der Neutralisation und nach dem Zusatze von Kaliumchromat 10,15 ccm Silberlösung statt 10 ccm verbraucht.

13) u. 14) Ein zweiter und dritter Versuch, bei welchen so genau als möglich mittelst empfindlichen Lackmuspapiers neutralisirt wurde, ergaben 10,1 ccm $^1/_{10}$-Silberlösung, obgleich die beiden Lösungen von Kochsalz und Silbernitrat genau richtig waren.

Hat man in einem Gemenge von viel Borax mit wenig Borsäure Chloride zu bestimmen, so kann der Zusatz von Natronlauge vor dem Neutralisiren mit Schwefelsäure, ebenso wie in reiner Boraxlösung, unterbleiben, denn beim Barytzusatze wird Natron frei, welches die freie Borsäure binden und dadurch von der Einwirkung auf das Silbernitrat verhindern kann.

15) 0,5 g des chlornatriumhaltigen Borax- und Borsäuregemisches mit Barytlauge bis zur Klärung versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, erforderten bis zur schwach bleibenden Röthung mit Kaliumchromat 2,9 ccm $^1/_{10}$-Silberlösung = 0,10682 g Chlornatrium = 3,36 Procent.

16) Die gewichtsanalytische Chlorbestimmung hatte 3,2 Procent Kochsalz ergeben.

Man bekommt stets ein wenig zu viel, was ich mir daraus erkläre, dass das Baryumborat in Wasser nicht gänzlich unlöslich ist. Soll bei viel Borsäure neben wenig Borax Chlor bestimmt werden, so hat man sich zu vergewissern, dass man einen genügenden Ueberschuss von Natronlauge hinzufügt, ehe man mit Schwefelsäure neutralisirt.

Schliesslich bedarf es erst keiner Erwähnung, dass man die Chlortitrationen in Borsäurelösungen auch in besonderer Portion, ohne Barytzusatz, nach blosser Neutralisation mit Natronlauge vornehmen kann. Die angeführten Versuche beziehen sich daher nur auf diejenigen Fälle, in denen man direct nach der Bestimmung der Borsäure, nach meiner Methode, dieselbe Lösung noch zur Titration des Chlors benutzen will.

Was nun die Neutralisation baryumborathaltiger Flüssigkeiten mit Phenolphtaleïn als Indicator betrifft, welches ich zuerst anwendete, so habe ich, um über gewisse Unregelmässigkeiten, die dabei auftreten, Klarheit zu erlangen, einige Versuche angestellt.

Versetzt man nämlich eine Borsäurelösung mit einem Tropfen Phenolphtaleïn und setzt nun (am besten in einem Reagensglase) Barytwasser zu, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar und farblos; bei steigendem Barytzusatze tritt deutliche Trübung ein; endlich nimmt man einen kaum merklichen Rosaschimmer wahr, der nach vermehrtem tropfenweisen Zusatze von Barytwasser durch die ganze Masse hindurch deutlich rosenroth wird. Ich notirte mir bei Anwendung von vier- und zweiprocentiger Borsäurelösung diese Punkte:

17) 5 ccm der vierprocentigen Lösung = 0,2 g Borsäure wurden deutlich roth bei Zusatz von 4,5 ccm Barytwasser; hieraus berechnen sich fast genau 0,1 g $Ba(OH)^2$, also die Hälfte von dem Gewichte der Borsäure. Mit je einem Tropfen Phenolphtaleïnlösung verbrauchten ferner bis zur deutlichen Rosafärbung:

18) 20 ccm (0,4 g Borsäure) . . . 9,1 ccm Barytwasser = (0,2 g $Ba(OH)^2$.

19) 30 ccm (0,6 g Borsäure) . . . 13,7 ccm Barytwasser (0,303 g $Ba(OH)^2$.

20) 10 ccm (0,2 g Borsäure) . . . 4,5 ccm Barytwasser (0,1 g $Ba(OH)^2$. Bei Verwendung einer Lösung von

21) 0,2 g Borsäure : 10 ccm Wasser trat bleibende Trübung ein nach dem Zusatze von 1,8 ccm Barytwasser.

22) 0,6 g Borsäure in 30 ccm Wasser gelöst, zeigten die erste Trübung nach dem Zusatze von 5,4 ccm Barytlauge.

Bei den zuerst erwähnten Reactionen sind die Concentration der Borsäurelösungen, sowie ein grösserer oder geringerer Zusatz von Phenolphtaleïn nicht ohne Einfluss auf den Barytverbrauch, weshalb ich ihnen auch behufs Ermittelung von Borsäure in Lösungen keine grössere Bedeutung beilege. Aus demselben Grunde habe ich auch behufs Neutralisation der Baryt enthaltenden Borsäurelösungen zum Zwecke der Chlortitration zu empfindlichem Lackmuspapier meine Zuflucht genommen. Behufs Erlangung vorläufiger Resultate kann die Beobachtung der zuerst auftretenden Trübung mitunter von Nutzen sein, obgleich ich auch hier, je nach der Concentration, nie ganz übereinstimmende Resulate erhielt.

30 ccm zweiprocentige Borsäurelösung (0,6 g) erforderten bis zur *ersten* Trübung 5,4 und bis zur Klärung 38 ccm Barytwasser. Das Verhältniss ist also annähernd 1 : 7.

10 ccm zweiprocentige Borsäurelösung (0,2 g) verbrauchten bis zur ersten Trübung 1,8 und bis zur Klärung 12,7 ccm Barytwasser (= 0,2 g gefundener Borsäure).

Das Verhältniss im Verbrauche von Barytwasser bis zum Auftreten der ersten Trübung und zu dem Gesammtverbrauche bis zur Klärung ist also auch hier annähernd 1 : 7.

Maassanalytische Bestimmung der Borsäure neben Sulfaten.

Da die Bestimmung der Borsäure nach dem bisher von mir beschriebenen Verfahren wesentlich darauf beruht, dass der Baryumpyroboratniederschlag durch weiteren Zusatz von Barytwasser geklärt wird, so liegt es auf der Hand, dass dieses Verfahren bei Gegenwart von Sulfaten nicht anwendbar ist und musste ich, wenn ich trotzdem die Titration von Borsäure neben Sulfaten nicht aufgeben wollte, mich nach einem anderen Verfahren umsehen.

Ehe ich dasselbe beschreibe, muss ich zuvor Einiges aus meiner demnächst zu veröffentlichenden Arbeit vorausschicken, welche die Aufstellung und Beschreibung einer neuen maassanalytischen Bestimmung der Magnesia vor ihrer Trennung von den Alkalien im Gange der quantitativen Analyse zum Inhalte hat. — Bekanntlich kann man mittelst des Indicators Phenacetolin kohlensaure Alkalien von Aetzalkalien und alkalischen Erden trennen, indem letztere diesen Farbstoff gelb, die Carbonate aber roth, beziehungsweise rosa färben, während Phenacetolin von freien Säuren deutlich gelb gefärbt wird. Da nun kohlensaure Alkalien im Gegensatze zu freien Alkalien als schwächer alkalisch aufgefasst werden können, so versuchte ich, ob nicht auch andere schwach alkalische Substanzen mit Phenacetolin Rosafärbungen geben würden und fand meine Vermuthung bestätigt für die Hydroxyde von Magnesium, Aluminium, Zink, Blei, sowie auch für Borate.

Während ich mir nun vorbehalte, die Bestimmung der zuerst genannten Körper mit Hülfe von Phenacetolin in einer späteren Arbeit zu veröffentlichen, will ich die Bestimmung von Borsäure neben Sulfaten gleich hier abhandeln. Sie beruht auch hier wieder auf einem Barytwasserzusatze im Ueberschusse zu der borsäure- und sulfathaltigen Lösung. Man hat dann in derselben pyroborsaures Baryum, schwefelsaures Baryum und überschüssiges Baryumhydroxyd. In Folge des Gehaltes an letzterem färben zwei Tropfen einer alko-

holischen Phenacetolinlösung die Mischung nach einigem Umschwenken schwach gelblich. Das Phenacetolin setzt man am besten der zu untersuchenden Lösung direct zu und lässt mindestens soviel Barytwasser hinzufliessen, bis die Mischung schwach gelblich geworden ist. Man setzt nun tropfenweise so lange Normalsalzsäure zu, bis die Mischung, nachdem sie zuerst einen kaum merklichen Rosaschimmer gezeigt hat, deutlich rosa geworden ist. Die bis zu diesem Punkte verbrauchte Normalsalzsäure wird auf Barytwasser verrechnet und die so ermittelten Cubikcentimeter von der ursprünglich zugesetzten Menge der Barytlauge abgezogen. Der Rest wird in der bekannten Weise auf Borsäure verrechnet. — Hat man sich den Punkt notirt, bis zu welchem der letzte Tropfen Normalsalzsäure eine deutliche Rosafärbung veranlasst hat, so kann man durch weiteren Zusatz von derselben Säure, so lange bis der letzte Tropfen den sehr leicht wahrnehmbaren Farbenumschlag von Rosa zu Gelb verursacht, sofort eine Controlbestimmung vornehmen, denn der Säureverbrauch bis zu diesem Punkte entspricht direct dem in der Flüssigkeit an Borsäure gebundenen Baryte $Ba(OH)^2$. Halbirt man die Menge des letzteren und berechnet daraus die Borsäure, so muss das Resultat, wenn man richtig operirt hat, mit demjenigen übereinstimmen, welches man durch Zurücktitriren des überschüssig zugesetzten Barytes erhalten hat. Selbstverständlich ist es in diesem Falle allein richtig, von überschüssiger Alkalität auf Baryumhydroxyd berechnet, zu sprechen, nicht von Barytwasser schlechthin, da ja ein Theil des letzteren zur Baryumsulfatbildung verwendet wird. Da hierbei aber aus den gelösten Sulfaten äquivalente Mengen von Hydroxyd in Freiheit gesetzt und somit wirksam gemacht werden, so bleibt die Alkalität als solche dieselbe, gerade als wenn keine Sulfate vorhanden gewesen wären. Aus diesen und den vorhin angeführten Gründen, bezüglich der Färbungen durch Phenacetolin, dürfen, wenn man diese Methode in Anwendung bringen will, nur die Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden, mit Ausschluss des Magnesiumsulfates, zugegen sein.

Wesentlich zur Erlangung guter Resultate ist es, dass man sich daran gewöhnt, den Punkt zu treffen, bis zu welchem deutliche Rosafärbung eintritt, wobei, wie schon erwähnt, der erste rosafarbene Schimmer zu vernachlässigen ist. Dies hängt mit der Thatsache zusammen, dass, noch bevor die letzten Spuren Baryt verschwunden sind, doch bereits schon Rosafärbung auftritt. Diese

Unsicherheit kann man dadurch compensiren, dass man ebensoviel Barytwasser, als man beim Zurücktitriren ermittelt hat, mit Normalsalzsäure behandelt und zwar bis kurz vor Vollendung der Sättigung die Rosafärbung auftritt, worauf man die so ermittelte Correctur anbringt. Doch kann man auch, wie bereits erwähnt, mit einiger Uebung und mit Vernachlässigung des ersten Rosaschimmers den Punkt ganz gut treffen, bei welchem man deutliche Rosafärbung wahrnimmt. Wegen des so allmählichen Auftretens der Rosafärbung fand ich es gerathener, mit Normalsalzsäure, statt mit einer schwächeren Säure zu operiren.

23) 15 ccm einer Lösung mit 0,3 g Glaubersalz und 0,3 g Borsäure wurden mit 2 Tropfen Phenacetolinlösung und 38,5 ccm Barytwasser versetzt, wodurch die Mischung kaum

a) gelblich erschien. Bis zur deutlichen Rosafärbung wurden verbraucht 4,7 ccm Normalsalzsäure = 18,1 ccm Barytwasser. $38{,}5 - 18{,}1 = 20{,}4$ ccm. $\frac{20{,}4}{2} = 0{,}22644$ g $Ba(OH)^2$. $171 : 248 = 0{,}22644 : x = 0{,}32$ g Borsäure statt 0,30 g.

b) Um die Mischung von Rosa auf Gelb zu bringen, waren 5,2 ccm Normalsalzsäure erforderlich = 20,02 ccm Barytwasser = 0,31 g Borsäure.

24) Eine Lösung von 0,15 g Borsäure und 0,15 g Glaubersalz wurde mit 4 Tropfen Phenacetolin und 20 ccm

a) Barytwasser versetzt. Es wurden bis Rosa zurücktitrirt 2,55 ccm Normalsalzsäure = 9,82 Barytwasser. $20 - 9{,}82 = 10{,}18$. $\frac{10{,}18}{2} = 0{,}112998$ $Ba(OH)^2$. $171 : 248 = 0{,}112998 : x = 0{,}16$ g Borsäure statt 0,15 g.

b) Von Rosa bis Gelb wurden verbraucht 2,7 ccm Normalsalzsäure = 10,38 Barytlauge. $\frac{10{,}38}{2}$ ccm $= 0{,}115218$ g $Ba(OH)^2$. $171 : 248 = 0{,}115218 : x = 0{,}16$ g Borsäure statt 0,15 g.

25) Eine Lösung von 0,4 g Borsäure und 0,2 g Glaubersalz in 20 ccm Wasser wurden mit 4 Tropfen Phenacetolin und 38,5 ccm Barytwasser versetzt.

a) Bis zur deutlichen Rosafärbung wurden verbraucht 3,5 ccm Normalsalzsäure. $3{,}5 \times 3{,}85 = 13{,}475$ ccm überschüssiges Barytwasser. $38{,}5 - 13{,}475 = 25{,}025$. $\frac{25{,}025}{2}$ ccm $= 0{,}2777$ g $Ba(OH)^2$. $171 : 248 = 0{,}2777 : x = 0{,}402$ statt 0,40 g Borsäure.

b) Von Rosa bis Gelb wurden verbraucht 6,5 ccm Normalsalzsäure = 25,04 ccm Barytlauge, woraus sich ebenfalls 0,402 statt 0,40 g Borsäure berechnen.

26) Eine Lösung von 0,16 g Borsäure und 0,2 g Glaubersalz in 10 ccm Wasser wurden mit 4 Tropfen Phenacetolin und 20 ccm Barytlauge versetzt.

a) Bis zur deutlichen Rosafärbung wurden zurücktitrirt 2,8 ccm Normalsalzsäure = 10,7 ccm Barytlauge. 20 — 10,7 = 9,3 = 0,145 g Borsäure.

b) Von Rosa bis Gelb wurden verbraucht 2,7 ccm Normalsalzsäure = 10,39 ccm Barytlauge = 0,166 g Borsäure. Als Mittel aus a) und b) ergiebt sich 0,155 statt 0,16 g Borsäure.

27) 0,12 g Borsäure und 0,1 g Glaubersalz in 3 ccm Wasser gelöst und mit 2 Tropfen Phenacetolinlösung versetzt, verbrauchten bis zur deutlichen Rosafärbung 1,9 ccm

a) Normalsalzsäure = 7,2 ccm Barytlauge. 15 — 7,2 = 7,8 ccm Barytlauge = 0,125 g statt 0,12 g Borsäure.

b) Von Rosa bis Gelb wurden verbraucht 2 ccm Normalsalzsäure = 7,7 ccm Barytlauge = 0,123 statt 0,12 g Borsäure.

Bei der Einwirkung von Baryumhydroxyd auf schwefelsaures Natrium entsteht zwar eine äquivalente Menge Natriumhydroxyd, welche sich beim Zurücktitriren mit Salzsäure wie Barytwasser gegen Phenacetolin verhält, so dass man die Borsäure richtig finden kann.

Auf diese Weise erhält man aber ein Gemenge von Aetznatron und überschüssigem Baryumhydroxyd, welches man mittelst Phenacetolin nicht von einander unterscheiden kann. Um aber die Schwefelsäure beziehungsweise das Natriumsulfat berechnen zu können, muss man das gebildete Natriumhydroxyd kennen und hieraus folgt, dass die ganze Methode nur geeignet ist, Borsäure neben Sulfaten, aber nicht zugleich die letzteren mit zu bestimmen.

Wie die mitgetheilten Versuche zeigen, wird nach dem Zurücktitriren des überschüssig zugesetzten Barytwassers [1] mittelst Salzsäure das gebildete pyroborsaure Baryum mit dem überschüssigen Aequivalente Baryt durch Phenacetolin rosa gefärbt. Auch diese That-

1) man vergleiche a. a. O.

sache spricht für die Annahme, dass die genannten Körper in chemischer Verbindung vorhanden sind, denn wäre der überschüssige Baryt ungebunden, so müsste er das Phenacetolin gelb färben.

Hat man Borax neben Sulfaten zu bestimmen, so kann man direct die Methode von C. Schwarz anwenden; sonst aber auch unter Verwendung von Barytwasser und Phenacetolin genau so verfahren, als wenn man freie Borsäure zu bestimmen hätte.

„Zur Chloroform-Prüfung von G. Vulpius"

im zweiten Novemberheft d. J. dieser Zeitschrift.

Bemerkung von Hermann Werner, Apotheker in Breslau.

Herr G. Vulpius beweist durch seine Mittheilungen über Chloroform-Prüfung von Neuem, dass es für den Arzt von grösster Wichtigkeit ist, die Narkosen bei Operationen durch ein absolut reines Chloroform hervorzurufen, um das vielfach schon während der Operation sehr störend eintretende Erbrechen des Patienten zu verhindern. Leider genügt hierzu bis zur Stunde unser deutsches Chloroform, auch wenn es den Ansprüchen der Pharm. German. II vollkommen nachkommt, in seltenen Fällen. Deshalb greift der Arzt vielfach zu dem sogenannten Chloral-Chloroform, oder dem englischen Chloroform.

Doch ist es ein Leichtes, unser deutsches Chloroform so weit zu reinigen, dass es allen Ansprüchen genügt, und den beiden oben genannten, sehr theuren Sorten, für viel weniger Geld jedenfalls gleich kommt.

Um mich nicht zu wiederholen, verweise ich auf die Bd. **212** S. 481 u. f. des Archivs der Pharmacie (1878) veröffentlichte Notiz, und kann heute nach zehnjähriger Erfahrung die Ueberzeugung aussprechen, dass sich diese Methode der Reinigung des Chloroform vollkommen bewährt hat. Eingang scheint sich diese Reinigungsmethode weder bei Apothekern, noch das Präparat bei Aerzten verschafft zu haben. Aber mir befreundete Aerzte, denen ich mein gereinigtes Chloroform zur Verfügung gestellt habe, haben mir wiederholt versichert, dass die Folgen der Anwendung desselben stets, mit Ausnahme bei Potatoren, gleich gute gewesen sind; gleichviel, ob aus der etwa 250 g haltenden weissen Flasche die ersten Antheile, oder,

nachdem dieselbe im zerstreuten Tageslicht fast zwei Jahre gestanden, der letzte Antheil entnommen worden. Erst vor wenigen Wochen habe ich den Beweis der Vorzüglichkeit dieses gereinigten Chloroform von Neuem erlangt, indem ich es zu einer Operation einer 70jährigen Dame gegeben hatte. Patientin hat anderthalb Stunden in der Narkose gelegen, und hat während derselben nicht nur nicht gebrochen, sondern ist aus der Narkose ohne jede unangenehme Nebenwirkung erwacht.

Nach meinen Erfahrungen bleibe ich auf meiner bereits 1878 ausgesprochenen Behauptung stehen, dass die Ursache der unangenehmen Nebenwirkung während und nach der Chloroform-Narkose in dem geringen Gehalt von Amylalkohol zu suchen ist, welcher bei der Bereitung des Chloroform aus rohem Spiritus mechanisch mit übergerissen, und durch die in den Fabriken angewendete Reinigung und Rectifikation nicht vollständig entfernt wird.

Dieses gereinigte Chloroform hält die von Vulpius angegebene Phenolphtaleïn-Probe sehr gut aus. Hierbei möchte ich aber nicht unerwähnt lassen, dass es bei Anstellung dieser Probe nicht gleichgültig ist, ob ich aus dem Standgefäss die ersten oder letzten 10 ccm zur Probe verwende. In zwei, 500 g haltenden Flaschen befanden sich noch einige Reste von Chloroform. Diese entfärbten das Phenolphtaleïn bei einem Tropfen $^1/_{10}$-Normalkalilauge, haben aber nach Zusatz eines zweiten Tropfens $^1/_{10}$-Normalkalilauge heute, nach vier Tagen, die rothe Farbe der obenaufschwimmenden wässrigen Schicht noch nicht verloren. Ich entnahm 10 ccm Chloroform aus einer gefüllten Flasche; bei diesen blieb die rothe Farbe nach Zusatz des ersten Tropfen $^1/_{10}$-Normalkalilauge sofort stehen, und war ebenfalls heute, nach vier Tagen, noch nicht verschwunden. Hierbei möchte ich auch noch das Augenmerk auf die Grösse der Tropfen richten. Bekanntlich fallen dieselben nicht gleich gross aus jeder Flasche. Aus meinem ca. 180 g haltenden Standgefäss des Reagenzkasten kamen die Tropfen sehr klein.

Die Silberprobe wurde von diesem im Juli 1886 rectificirten Chloroform nicht ausgehalten; ich bekam eine ganz geringe Opalisirung. Bei früheren Rectificationen hielt das Rectificat auch die Silberprobe, wie ich seiner Zeit, wenn ich nicht irre, in der pharmaceutischen Zeitung mitgetheilt habe. Es ist bei hinreichend gutem Auswaschen ein Leichtes das Rectificat vollkommen chlorfrei zu bekommen.

Mit Jodzinkstärkelösung geschüttelt, blieb zwar das Chloroform wasserhell, die Stärkelösung wurde jedoch gebläut. Sollte bei dieser Reaction nicht auch das Reagenz eine Rolle spielen? Das von mir benutzte ist schon Jahr und Tag alt, hat wiederholt sedimentirt, und ist eben so oft klar filtrirt worden. Beim Titriren von Jod gegen Natriumthiosulfat thut es wohl noch seine Schuldigkeit als Indicator; ob aber zu der in Rede stehenden Chloroform-Probe die Jodzinkstärkelösung nicht frisch bereitet werden muss, werden spätere Versuche lehren.

Ich glaube bezweifeln zu müssen, dass das genaue Halten sowohl der Silbernitrat-Probe, als der Jodzinkstärke-Probe absolut nothwendig für ein vorzügliches Chloroform ist. Ich habe die schönsten Beweise an der Hand, dass ein nach meiner in dem Archiv der Pharmacie (1878) angegebenen Weise rectificirtes Chloroform beim Narkotisiren von einer Wirkung ist, die Nichts zu wünschen übrig lässt, auch wenn es die eben angegebenen Proben nicht haarscharf hält. Die Phenolphtaleïn-Probe hingegen halte ich für unerlässlich.

B. Monatsbericht.

Allgemeine Chemie.

Ein Condensationsproduct der Zimmtsäure und Gallussäure erhielten Emil Jakobsen und P. Julius durch Erhitzen von 10 Th. Zimmtsäure und 17 Th. Gallussäure mit 150 Th. conc. Schwefelsäure 2—3 Stunden lang im Wasserbade von 45—55°. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten in viel Wasser gegossen, das ausgeschiedene, aus mikroskopisch kleinen Nädelchen bestehende Pulver abfiltrirt, ausgewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet dann hellgelbe mikroskopische Nädelchen, die in fast allen neutralen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich sind. Das so erhaltene Styrogallol $C^{16}H^{10}O^5$ bildet sich nach der Gleichung:

$$C^8H^7 \cdot COOH + C^6H^2(OH)^3COOH = C^{16}H^{10}O^5 + 2H^2O;$$

es schmilzt noch nicht bei 350° und sublimirt fast unzersetzt in schönen, grossen, gelben, glänzenden Nadeln. Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid liefert das Styrogallol ein Acetylderivat, welches aus Essigsäure in blassgelben Nädelchen krystallisirt, das Triacetylstyrogallol $C^{16}H^7(C^2H^3O)^3O^5$. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2588.*)

Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd. — Wie C. Wurster vor kurzem im Centralblatt für Physiologie berichtete, werden die organischen Säuren durch H^2O^2 rasch zu Kohlensäure oxydirt. Verf. studierte nunmehr die Einwirkung von H^2O^2 auf Hydroxylamin.

Lässt man schwefelsaures oder salzsaures Hydroxylamin bei 40° auf Wasserstoffsuperoxyd einwirken, so wird die Flüssigkeit unter geringer

Sauerstoffentwicklung rasch intensiv sauer. Schwefelsaures Hydroxylamin wird hierbei quantitativ zu Schwefelsäure und Salpetersäure oxydirt:

$$(H^2NOH)^2 \cdot H^2SO^4 + 6H^2O^2 = H^2SO^4 + 2HNO^3 + 8H^2O.$$

Verdunstet man das überschüssige Wasser auf dem Wasserbade und destillirt den Rückstand, so steigt das Thermometer rasch auf 120° und es destillirt in quantitativer Menge die Salpetersäure (als 68procentige) über; dann steigt das Thermometer plötzlich auf 330° und es destillirt die Schwefelsäure über.

Salzsaures Hydroxylamin wird durch H^2O^2 unter denselben Umständen quantitativ zu Salzsäure und Salpetersäure oxydirt: $H^2NOH \cdot HCl + 3H^2O^2 = HCl + HNO^3 + 4H^2O$. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2631.*)

Zum Nachweise sehr kleiner Mengen Kohlensäure und anderer gasförmiger Körper giebt Oskar Rössler folgende Methode an. Man zieht einen kleinen Reagircylinder unten zu einem Capillarfaden aus, biegt diesen nach oben und schneidet ihn in etwa 1 cm Entfernung von der Biegung ab. Aus einem anderen, in den ersteren passenden Reagircylinder zieht man einen Capillartrichter, dessen Spitze etwa 2 cm vom Boden der Schnabelröhre absteht.

In das geschnäbelte Rohr giebt man die zu untersuchende Substanz und setzt den Capillartrichter ein, welcher soweit mit Barytwasser gefüllt ist, dass ein Ausfliessen nicht erfolgt, während am unteren Ende ein kleiner Tropfen der Flüssigkeit ohne grössere Neigung zum Abfallen hängt. Nun taucht man den unteren Theil des Apparates in Salzsäure; die Säure fliesst durch den Capillarschnabel, die Kohlensäure entwickelt sich und trübt den am Capillartrichter hängenden Tropfen Barytlösung.

Man kann die Reaction mit der gleichen Menge Substanz mehrmals wiederholen. Wenn man durch einen kurzen Schlag auf die Oeffnung des Capillartrichters den Tropfen zum Abfallen bringt, so tritt ein neuer Tropfen an seine Stelle und kommt wieder mit dem Gase in Berührung. Zugleich wird die Kohlensäure des abfallenden Tropfen stets wieder vollständig regenerirt.

Nach dieser Methode kann man auch alle übrigen Gase qualitativ nachweisen, die scharfe und charakteristische Reactionen geben; so verwendet man für den Nachweis von schwefliger Säure Jodstärke, die man in den Capillartrichter füllt, für den Nachweis von Salpetersäure füllt man den Trichter mit conc. Eisenvitriollösung und zersetzt das mit einem Ueberschuss von Kochsalz gemischte salpetersaure Salz mit conc. Schwefelsäure. Die hierbei entweichenden Gase (chlorsalpetrige Säure und Chlorsalpetersäure) bewirken eine intensiv braunschwarze Färbung des Ferrosulfattropfens. Schwefelwasserstoff lässt sich durch Bleiacetat, Ammoniak durch Kupfersulfat erkennen etc. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2629.*)

Ueber die Sulfide des Goldes. — Aus den Untersuchungen von L. Hoffmann und Gerh. Krüss ergiebt sich, was bisher noch zweifelhaft war, dass es ein Auroaurisulfid der Formel Au^2S^2 giebt. Zur Darstellung desselben wird neutrale Aurichloridlösung in der Kälte durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Sulfid abfiltrirt, mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction mit Wasser gewaschen und dann mit absolutem Alkohol, wasserfreiem Aether, sowie mit Schwefelkohlenstoff behandelt und letzterer wiederum durch Aether verdrängt. Das so erhaltene Auroaurisulfid Au^2S^2 ist im trocknen Zustande vollkommen schwarz; fein vertheilte Flocken lassen das Licht mit rothbrauner Farbe durch. Auf Porzellan giebt es einen schwarzen Strich; es löst sich, mit Ausnahme von Königswasser, in keiner Säure. Behandelt man Au^2S^2 mit Bromwasser, so bildet sich allmählich, besonders beim Erwärmen, Auribromid und Schwefelsäure. In Einfach-Schwefelalkalien löst es sich in der Kälte wenig, leicht jedoch beim Er-

wärmen mit brauner Farbe, die beim ferneren Erhitzen grüngelb wird. In Cyankalium löst sich Au^2S^2 sofort, wobei zuerst Braunfärbung eintritt; die Flüssigkeit entfärbt sich jedoch schnell. Beim gelinden Erwärmen im Sauerstoffstrom entzündet es sich und zerfällt momentan in Gold und schweflige Säure.

Die verschiedensten Versuche, welche die Verf. anstellten, um zu einem Aurisulfid der Formel Au^2S^3 zu gelangen, das Berzelius angeblich durch Schmelzen von Gold mit fünffach Schwefelkalium, Auflösen der Schmelze in Wasser und Zersetzen durch eine Säure erhalten hat, führten zu keinem Resultate. Die erhaltenen Körper waren stets Gemenge von Auroaurisulfid mit Schwefel. Ein Aurisulfid Au^2S^3 ist demnach bis jetzt nicht bekannt. (*Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2704.*)

Chemisch-physiologische Studien über Algen veröffentlichen O. Loew und Th. Bokorny. Der Wassergehalt der oberflächlich mit Fliesspapier abgetrockneten Algen schwankt zwischen 85—90 Proc. Bei 100° getrocknet, enthalten sie durchschnittlich 6—9 Proc. Fett, 28—32 Proc. Eiweissstoff und 60—66 Proc. Cellulose und Stärkemehl. Der Stärkemehlgehalt schwankt zwischen weiten Grenzen. Eine Abnahme des Stärkemehlgehaltes — Verf. stellten ihre Versuche mit Spirogyren an — lässt sich während des Copulationsaktes beobachten, wobei vorübergehend Glykose gebildet wird. Ferner liess sich Bernsteinsäure nachweisen.

Bezüglich der Ernährung der Algen mit anorganischen Stoffen erwies sich Salpetersäure bei den Zygnemaceen (Gattungen Spirogyra und Zygnema) als günstigere Stickstoffquelle als das Ammoniak. Speziell für die Spirogyren sind Ammoniaksalze selbst bei grosser Verdünnung direct schädlich. Versetzt man das Culturwasser der Algen bei Zutritt von Licht mit 0,1 Proc. Asparaginsäure, so ist die Vermehrung derselben eine ganz beträchtliche, und dabei sind die Algen in ausserordentlich kräftigem Zustande und von schönem Aussehen. Sehr verdünnte Blausäure wird von Algen längere Zeit ohne Schaden ertragen; in einer 2procentigen Blausäure jedoch sterben sie allmählich ab. (*Journ. f. pract. Chemie 36, 272.*)

Ueber die Ursachen des zerstörenden Angriffs verschiedener Wässer auf Bleiröhren berichtet Max Müller. Aus der umfangreichen Mittheilung sei Nachstehendes erwähnt, jedoch gleichzeitig hingewiesen auf die Arbeit von E. Reichardt (Archiv 225, 858).

Reines, kohlensäurefreies, aber sauerstoffhaltiges destillirtes Wasser verhält sich zwar nicht ganz indifferent gegen Blei, greift aber doch nur sehr langsam und schwach an; treten jedoch geringe Mengen Kohlensäure hinzu, so erfolgt eine schnelle und weitgehende Korrosion. Destillirtes Wasser, welches 0,14 Volumprocent CO^2 und 0,35 Volumprocent Sauerstoff enthielt, griff damit in Berührung kommende Bleiplatten schon nach ganz kurzer Zeit sehr wahrnehmbar an. Als der Gehalt an CO^2 auf 0,6 Volumprocent erhöht wurde, war der Angriff auffallend energischer, schon nach wenigen Stunden hatte sich ein starker voluminöser Niederschlag gebildet. Bei einem Gehalte von 1 Volumprocent wurde die Einwirkung bedeutend schwächer und bei $1\frac{1}{2}$ Volumprocent war ein sichtbarer Angriff vollkommen verhindert. Ausgekochtes, also luftfreies destillirtes Wasser mit 0,6 Volumprocent CO^2 wirkte ebenfalls nicht sichtbar auf Bleiplatten ein. Luft- und kohlensäurefreies destillirtes Wasser wirkte gleichfalls nicht auf Blei ein; Bleiplatten mit der nöthigen Vorsicht, um Luftzutritt zu verhindern, während des Siedens in dest. Wasser hineingebracht, waren noch nach 8 Tagen völlig blank.

Die Zusammensetzung des Productes, das bei der Berührung von Blei mit kohlensäure- und lufthaltigem dest. Wasser sich bildet, ist nicht von constanter Zusammensetzung. Das durch den gelösten Sauerstoff des Wassers oberflächlich entstehende Bleioxyd geht langsam durch die Kohlensäure in Lösung. Da diese Lösung um so träger erfolgt, je weniger CO^2 ein Wasser enthält und je kürzere Zeit es mit dem Blei in Berührung ist, so wird das

Wasser, welches längere Zeit im Rohre gestanden hat, grössere Mengen Blei enthalten, als beim flotten Hindurchlaufen. Im letzteren Falle werden nur selten Spuren von Blei nachzuweisen sein. —

Es ist eine bekannte Thatsache, dass Blei in Berührung mit Gypswasser sich nur mit einem Ueberzuge bedeckt, aber kein Blei in Lösung geht. Bleisulfat ist aber in Wasser nicht ganz unlöslich, auch nicht, wie der Verf. feststellte, in einer verdünnteren Gypslösung, während es in einer gesättigten allerdings unlöslich ist. Verf. schliesst hieraus, dass der erwähnte Ueberzug nicht $PbSO^4$ ist, sondern dass wahrscheinlich ein basisches Bleisulfat vorliegt. Kohlensäurehaltiges dest. Wasser nahm sofort Blei auf aus solchen mit dem event. basischen Bleisulfat bedeckten Platten. Enthielt aber das Wasser nur geringe Mengen Calciumbicarbonat, so löste sich, trotz grosser Mengen freier Kohlensäure, keine Spur von Blei. Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass ein Wasser, welches ausser Gyps auch noch Calciumbicarbonat enthält, Bleiröhren nicht angreifen kann. Sind hingegen nur Gyps und ausserdem freie Kohlensäure vorhanden, so wird das Wasser unbedingt bald Blei aufnehmen. Durch diese Resultate der Versuche des Verf. werden die verschiedenen Angaben über die zerstörende resp. schützende Wirkung schwefelsaurer Salze, besonders des Calciumsulfates, auf Bleiröhren erklärlich. Die Vertreter der Behauptung, dass die Gegenwart des Gypses Blei vor Angriffen unbedingt schützt, haben zweifelsohne die Versuche mit einem Wasser angestellt, welches neben Gyps auch Calciumbicarbonat enthielt, während diejenigen, welche einen schützenden Einfluss leugnen, mit einem nur Gyps und freie Kohlensäure haltenden Wasser experimentirt haben. (*Journ. f. pract. Chem. 36, 317.*)

Ueber die Oxydationsproducte der Palmitinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung berichtet Max Gröger. Er fand, dass bei Anwendung von conc. Permanganatlösung Säuren von niedrigerem, bei Anwendung verdünnter Permanganatlösungen dagegen Säuren von höherem Kohlenstoffgehalte erhalten werden. Im allgemeinen entstehen bei der Oxydation von Palmitinsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung:

1. Säuren der Oxalsäurereihe (Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure);
2. Flüchtige Fettsäuren (Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure);
3. Oxyfettsäuren (Oxyvaleriansäure und Dioxypalmitinsäure).

(*Monatsh. f. Chem. 8, 484.*)

Das **Inulin** studirten M. Hönig und Ch. Schubert. Während von der Stärke bereits seit längerer Zeit verschiedene Zwischenstufen auf dem Uebergange zum Zucker, die Dextrine, bekannt sind, war das Inulin, welches mit der Stärke so viele Aehnlichkeit besitzt, in dieser Hinsicht noch so gut wie unerforscht. Aus der eingehenden Arbeit der Verf. sei erwähnt: Das Inulin liefert beim Erhitzen in Glycerin, oder für sich, oder mit verdünnten Säuren, analog der Stärke, dextrinartige Umwandlungsproducte, welche untereinander isomer ($n\,C^6H^{10}O^5$) sind und sich in chemischer Beziehung nur durch ihre Molekulargrösse unterscheiden dürften. In physikalischer Hinsicht unterscheiden sie sich sowohl durch ihr Drehungsvermögen, als auch hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser und Alkohol.

Die Verzuckerung wässeriger Inulinlösungen durch verdünnte Säuren geht sehr rasch von statten und erreicht, je nach der Concentration, bereits nach 15—30 Minuten beinahe das Maximum. Beim Verzuckerungsprocesse entstehen neben dem Fruchtzucker dextrinartige Umwandelungsproducte, identisch mit denen durch Erhitzen des Inulins erhaltenen.

Verf. bemerken ferner gegenüber der Angabe von Herzfeld, der Fruchtzucker sei ausserordentlich hygroskopisch, dass die Laevulose aus alkoholischer Lösung in harten, wenig hygroskopischen, wohl ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems krystallisirt. Das Molekül der aus Alkohol krystallisirten Laevulose entspricht der Formel $C^6H^{12}O^6$. (*Monatsh. f. Chem. 8, 529.*)

C. J.

Vom Auslande.

Das Cocaïn-Mercurichlorid hat seit der versuchten Combination von Sublimat und Cocaïnhydrochlorat zur Erzielung aseptischer und antiseptischer Lösungen des letzteren Salzes ein actuelles Interesse gewonnen, denn Balbiano und Tartuferi haben nachgewiesen, dass sich das erstgenannte Doppelsalz stets bildet, wenn die beiden Componenten in Lösungen zusammentreffen. Bringt man Lösungen von 3,81 g salzsaurem Cocaïn und 3,04 g Mercurichlorid in je 200 ccm Wasser zusammen, so entsteht ein flockiger weisser Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen der Mischung auflöst, um sich beim Erkalten in Form sehr feiner Krystalle wieder auszuscheiden, welche gleiche Aequivalente der beiden salzsauren Salze enthalten und bei 123° schmelzen, um beim Erkalten eine glasartige Masse zu bilden. Zur Lösung bedarf dieses Doppelsalz etwa 200 Theile Wasser, von einer fünfprocentigen Cocaïnsalzlösung dagegen 700 Theile.

Die genannten Forscher haben nun untersucht, inwieweit jenem Doppelsalz antiseptische Wirkungen zukommen, und gelangten zu dem Resultate, dass zwar seine wässerige Lösung von 0,04 Proc. bei lange dauernder Einwirkung die Entwickelung pyogener Keime verzögert, dass aber in der üblichen Lösung von 5 g Cocaïnhydrochlorat und 0,02 g Sublimat in 100 g Wasser, wie sie in der Augenheilkunde verwendet wird, absolut nicht mehr von einer dauernden antiseptischen Wirkung die Rede sein kann, da aus dem Sublimat nun 0,04 g des Cocaïndoppelsalzes geworden sind, welches in der jetzigen Verdünnung von 1 : 2500 keine anhaltende antiseptische Wirkung mehr besitzt. (*Annali Chim. Farmacol. 1887, Settembre, p. 157.*)

Ein phosphathaltiges Mineralwasser von ziemlich starkem Gehalt ist in Viry in Frankreich aufgefunden worden. Nach Bourgoin und Chastaing enthält dasselbe im Liter

freie Kohlensäure	0,17096 g = 86 ccm.
Tricalciumphosphat	0,17901 „
Calciumbicarbonat	0,21740 „
Magnesiumbicarbonat	0,03640 „
Calciumnitrat	0,04100 „
Calciumsulfat	0,05364 „
Chlornatrium	0,04130 „
Chlorkalium	Spuren.
Lithion	Merkliche Spuren.
Kieselsäure	0,01980 g
Organische Substanz	0,00200 „

Bei mehrtägigem Stehen an der Luft setzt dieses Wasser glänzende Krystallblättchen von Tricalciumphosphat ab. In der Umgebung seiner aus langer Felsengallerie hervorbrechenden Quelle finden sich auf dem Gestein weisse krystallinische Ueberzüge und förmliche Stalactiten, welche gleichfalls reich sind an Tricalciumphosphat. (*Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 337.*)

Die Nitrification, wie sie in der Ackererde vor sich geht, ist schon vielseitig, neuerdings auch wieder von Celli und Marino-Zuco studirt worden, welche bei der Untersuchung von Grundwasser der Stadt Rom solche Massen von Nitraten fanden, dass sie dieses Object für sehr geeignet hielten zur Isolirung jener Organismen, welche nach neueren Untersuchungen überhaupt die Ursache der Nitrification sein sollen. Sie fanden dann, dass besonders eine sehr reichlich in jenem Wasser vorhandene Bacterie, der Mikrococcus vereus, es ist, welcher, in Nährflüssigkeiten gebracht, innerhalb 5—8 Tagen kleine, aber deutlich nachweisbare Mengen von salpetriger und Salpetersäure erzeugt. Allein auch die anderen in jenem Wasser vorhandenen Mikroorganismen besitzen die gleiche Fähigkeit, wenn auch in verschiedenem Grade. Controlversuche mit gleichen, aber nicht besäeten Nährflüssigkeiten

ergaben durchaus keine Spur von Salpeterbildung. Immerhin waren die mit jenen Culturen gewonnenen Nitratmengen äusserst geringfügig, während die gleichen Bacterien in sterilisirtem Sande reichliche Salpeterbildung hervorrufen, welche im gleichen Medium ohne Aussaat kaum spurweise stattfindet. Andererseits vermag bekanntlich Platinschwamm Chlorammonium ohne irgend welche Dazwischenkunft von Bacterien zu nitrificiren. Aus alledem ergiebt sich, dass für die Nitrification die Anwesenheit von Bacterien zwar ein sehr begünstigender Umstand, aber keine unerlässliche Bedingung ist. (*Ann. agron. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 319.*)

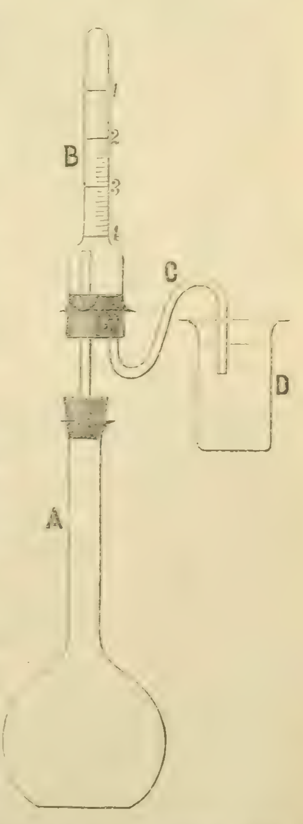
Die Legirungen der Platinmetalle hinterlassen nach den Beobachtungen von Debray bei der Behandlung mit Säuren je nach den Umständen verschiedene Rückstände. Lässt man Salzsäure auf die Legirungen von Zink mit Platinmetallen oder Salpetersäure auf diejenigen von Blei oder Kupfer mit diesen Edelmetallen wirken, so beobachtet man in gewissem Sinne gleiche Vorgänge. Ist das Edelmetall einfach in dem zugesetzten Metalle aufgelöst, wie z. B. das Osmium im Zink, das Iridium und Ruthenium im Blei, so löst dort die Salzsäure, hier die Salpetersäure das unedle Metall auf und hinterlässt als Rückstand das Platinmetall im krystallisirten Zustand. War dagegen eine wirkliche Verbindung eines der Platinmetalle mit dem unedlen Metalle vorhanden, deren Bildung stets von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet und besonders ausgesprochen zwischen Rhodium und Blei beobachtet ist, so entstehen beim Angriff der Säure eine Menge von galvanischen Einzelströmen und unter deren Einfluss in der Flüssigkeit selbst complexe Verbindungen, welche Sauerstoff und Stickstoff neben Wasser und dem betreffenden Platinmetalle enthalten. Ob in solchen Fällen das Platinmetall allein oder eine bestimmte Verbindung, Legirung desselben mit dem unedlen Metalle, nach Lösung des Ueberschusses von letzterem zurückbleibt, hängt von der Concentration der Säure und von der Temperatur ab. Jene complicirt zusammengesetzten Rückstände haben offenbar eine gewisse Aehnlichkeit mit dem von Wöhler zuerst beobachteten explosiven Körper, welcher in einer Silbernitratlösung unter dem Einflusse des Stromes zwischen zwei Silberelectroden entsteht. (*Ac. de sc. p. Journ. Pharm. Chim. 1887, T. XVI, p. 320.*)

Die positive Kohlenelectrode erfährt bei der Zersetzung von Säuren durch den galvanischen Strom nach Debray und Péchard eine eigenthümliche Veränderung, indem sie theilweise und mehr oder minder schnell in ein sehr feines schwarzes Pulver übergeht, welches bis zu 10 Procent Sauerstoff und ebensoviel Wasser, daneben auch Stickstoff enthält, falls die zerlegte Säure Salpetersäure war. Gewaschen und im leeren Raume getrocknet, verpufft es beim Erhitzen in einer Glasröhre nahe bei Rothgluth unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd, bezw. auch Stickstoff, während nachher erhöhtere Temperatur neue Mengen dieser Gase austreibt. Während der Electrolyse der verdünnten Säuren beobachtet man, dass das am positiven Pole auftretende Sauerstoffgas, weit davon entfernt, das halbe Volum des am andern Pole freiwerdenden Wasserstoffgases auszumachen, oft nur ein Zwanzigstel des letzteren beträgt. Bei der Electrolyse der verdünnten Salzsäure entwickelt sich an der positiven Electrode ein Gemisch von Chlor, Kohlensäure und Sauerstoff, während bei der Zersetzung verdünnter Schwefelsäure durch den Strom nur die beiden letzteren Gase auftreten und die Salpetersäure unter gleichen Umständen ein Gemenge von Salpetrigsäuredämpfen und Kohlensäure liefert. Ist die Salpetersäure ziemlich concentrirt, so ist eine solche positive Kohlenelectrode in wenigen Stunden zerfallen und zwar ist es die der negativen Electrode zugekehrte Fläche, welche den Angriff erleidet und von wo aus die Zerstörung fortschreitet. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 322.*)

Die directe Darstellung inactiver Borneole bewerkstelligt Haller in der Weise, dass er 100 g Camphor in 250 g Toluen löst und 5 g, d. h. ein

Drittel der theoretisch nothwendigen Menge, Natrium zusetzt. Die Mischung wird erwärmt und im Augenblick des Beginnens der Reaction vom Feuer entfernt, um die Einwirkung ohne weitere Nachhülfe zu Ende laufen zu lassen. Man lässt dann einen Kohlensäurestrom bis zur Sättigung durchstreichen, schüttelt den entstandenen Brei mit seinem gleichen Volum Wasser und trennt die wässerige Lösung sobald als möglich von der obenauf schwimmenden Flüssigkeit. Dieselbe wird filtrirt und acht Tage der Ruhe überlassen, worauf man das ausgeschiedene Borneol in der gewöhnlichen Weise reinigt. Diese Arbeiten wurden sowohl mit rechtsdrehendem, als auch mit linksdrehendem Camphor ausgeführt, wobei es sich zeigte, dass die aus beiden im Gange der Operation entstandenen Camphole optisch inactiv waren und ebenso wie die weiterhin erhaltenen Camphocarbonsäuren unter sich genau gleiche Schmelzpunkte besassen, dass dagegen der aus ihnen durch Wasserstoffeinführung regenerirte Camphor jeweils sein ursprüngliches Drehungsvermögen wieder angenommen hatte. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 326.*)

Die Gasbestimmung im Wasser ist eine zur Beurtheilung hygienischer Fragen immer häufiger nothwendig werdendes Geschäft und daher die von Lalieu gegebene Beschreibung eines hierzu dienenden und für die Erfordernisse der Praxis hinreichend genaue Resultate gebenden kleinen Apparates durchaus zeitgemäss. Man füllt ein 100 ccm-Kölbchen *A*, welches einen etwa 13 ccm langen und 13 mm weiten Hals hat, genau mit dem zu untersuchenden Wasser, nachdem man vorher, wenn die Kohlensäure beseitigt werden soll, 1 ccm Salmiakgeist hineingebracht hatte, wirft dann zur Begünstigung eines regelmässigen ruhigen Siedens eine Anzahl Ringchen aus feinem Silberdraht herein, füllt die unten erweiterte Messröhre *B* mit gasfreiem destillirtem Wasser in umgekehrter Stellung inclusive der beiden Ansatzröhren, vereinigt beide Theile unter Vermeidung des Ausfliessens von Wasser und Eintritt von Luft und stellt den Apparat so auf, dass das äussere Ende der Röhre *C* in *D* unter Wasser sich befindet. Durch halbstündiges Sieden werden alle Gase ausgetrieben, sammeln sich in der Messröhre und können dann nach Herstellung richtiger Temperatur- und Niveauverhältnisse weiterhin gemessen und untersucht werden.
(*Journ. de Pharm. d'Anvers, 1887, p. 368.*)



Die Darstellung der Baldriansäure erfolgt in der Regel durch Oxydation von Amylalkohol, deren Verlauf bei Benutzung der verschiedenen Oxydationsmittel zwar ungefähr der nämliche, aber bei Verwendung von Kaliumpermanganat besonders leicht zu verfolgen ist. Wenn man z. B. eine concentrirte wässerige Lösung von 100 Theilen Permanganat auf weniger als 10 Theile Amylalkohol einwirken lässt, so erhält man nur Spuren von Essigsäure und gar keine Valeriansäure, während bei Anwendung von 20, bezw. 40 Theilen Amylalkohol auf je 1 Theil Essigsäure 3, bezw. 10 Theile Baldriansäure erhalten werden. Erhöht man den Zusatz von Amylalkohol noch

mehr, so verbleibt ein Ueberschuss desselben am Ende der Operation, welche dann eine Baldriansäure mit höchstens $^1/_{40}$ Essigsäuregehalt liefert. Die Erwärmung muss während der Einwirkungsdauer möglichst vermieden werden, da dieselbe die Haltepunkte auf der Oxydationsleiter zu verwischen strebt und nur bei der Essigsäurestufe still stehen lässt. Jene trotz aller Vorsicht entstehenden kleinen Essigsäuremengen sind aber unschwer zu trennen, da dieselben bei einer Destillation der stark verdünnten wässerigen Lösung der so verunreinigten Valeriansäure sich noch in der Retorte befinden, nachdem letztere längst mit dem ersten Viertel des Destillats übergegangen ist. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 326.*)

Der Uebergang zwischen aromatischer und Fettsäure-Reihe ist eines der interessantesten Probleme der heutigen Chemie. Auf synthetischem Wege ist dieser Uebergang zu Stande gebracht und genau verfolgt bei der Polymerisation von Acetylen in Benzin und bei verwandten pyrogenen Reactionen. Dunkler war bis jetzt noch die Frage, wie diese Uebergänge im Organismus lebender Wesen ermöglicht werden. Nach Berthelot und Recoura wird in dieselbe einiges Licht gebracht durch die Untersuchungen über Quercit und Inosit, Zuckerarten, welche unter Wasseraustritt Chinonderivate liefern können. Andererseits kann die Chinasäure betrachtet werden als ein Carboxylderivat des vielatomigen Alkohols Quercit, gerade so wie man die Benzoësäure als ein Carboxylderivat des Phenols ansehen kann. Hierauf gründet sich die Erwartung einer Synthese der Chinasäure mittelst des Cyanwasserstoffäthers des Quercits. Eine Berechnung der Verbindungswärme, abgeleitet aus der Verbrennungswärme von Quercit, Inosit und Chinasäure ergab, dass unter allen Umständen der Uebergang eines Körpers der Fettsäurereihe in einen solchen der aromatischen Reihe unter Wasseraustritt von einer erheblichen Wärmeentwickelung begleitet ist, entsprechend dem Energieverlust, welcher seinerseits wieder in einem bestimmten Verhältniss zu der erreichten grösseren Stabilität des neuen Kohlenwasserstoffkernes steht. (*Ac. de sc. p. Journ. de Pharm. et de Chim. 1887, T. XVI, p. 324.*)

Das Quecksilbercyanid ist bei uns ein officinelles Mittel, womit auch die von Marenco bei seinen toxicologischen Untersuchungen erhaltenen Resultate für uns nicht ohne Wichtigkeit sind. Hiernach wird das Quecksilberchlorid im Organismus sowohl durch die Chloralkalimetalle als auch durch schwache Säuren zersetzt, so dass aus den der Giftwirkung ausgesetzt gewesenen Theilen auch ohne vorherige Ansäuerung ein blausäurehaltiges Destillat gewonnen wird. Eine gleiche Zersetzung erfährt das Quecksilbercyanid in Berührung mit Eiereiweiss, Blut oder Harn. Der Nachweis einer Vergiftung mit Quecksilbercyanid erfolgt in ganz ähnlicher Weise, wie beim Cyankalium, indem man die Eingeweide u. s. w. entweder für sich, oder nach vorherigem Zusatze von Chlornatrium und Weinsäure oder Oxalsäure auf dem Dampfbad der Destillation unterwirft und im Destillat die Blausäure bestimmt. Selbstredend muss dann noch, um die erfolgte mögliche Vergiftung mit freier Blausäure oder Cyankalium auszuschliessen, im Rückstande mittelst einer der gewöhnlichen Methoden das Quecksilber aufgesucht werden. Bei einem mit Quecksilbercyanid vergifteten Kaninchen gelang es noch nach sechswöchentlicher Fäulniss die Art der Vergiftung auf dem bezeichneten Wege in der unzweifelhaftesten Weise festzustellen, wie es ja auch bekannt ist, dass 2procentige wässerige Lösungen von Quecksilbercyanid sich lange Zeit hindurch unzersetzt erhalten. (*Annali di Chim. e Farmacolog. 1887, Sett. pag. 172.*)

Chlorphenole bilden sich bekanntlich bei Einwirkung von Chlor auf Phenol und man war bisher der Meinung, dass hierbei nur das Ortho- und das Paramonochlorphenol entstehe. Man hatte sich nämlich bislang damit begnügt, wie die Reactionsproducte von Brom und Phenol, so auch diejenigen von Chlor und Phenol durch einfache fractionirte Destillation zu trennen.

Da jedoch Mosso fand, dass die Siedepunkte von Meta- und Paramonochlorphenol nur wenige Grade auseinander, nämlich dort bei 214° und hier bei 217° liegen, so ging er einen Schritt weiter und stellte aus den etwas unter 217° übergehenden Antheilen den Benzoësäure- und Phtalsäureester her. Damit aber gewann er Derivate, deren Schmelzpunkte, je nachdem sie von dem Para- oder Metachlorphenol herrühren, um etwa 20° auseinander liegen. Auf diesem Wege gelang es ihm, definitiv nachzuweisen, dass sich neben Ortho- und Para- auch Metamonochlorphenol bildet, wenn man durch eine gewogene Menge reinen, bei 179°—180° schmelzenden Phenols so lange einen Strom Chlorgas leitet, bis die Gewichtszunahme des ersteren einem Atom Chlor entspricht. (*Annali di Chim. e Farmacol. 1887, Sett. p. 184.*) Dr. *G. V.*

Paris quadrifolia. — Aus den Blättern dieser in schattigen Wäldern Europas gemeinen Liliacee extrahirte Walz ein Glycosid. Die Blätter werden zu dem Zwecke zweimal mit 2procentiger Essigsäurelösung ausgezogen und der Rückstand mit starkem Alkohol behandelt. Diese Flüssigkeit wird dann durch Thierkohle entfärbt und verdampft. Nach dem Abkühlen restirt eine gelatinöse Masse, welche, auf dem Wasserbade erhitzt, Krystalle von Paridin ausscheidet von der Formel $C^{32}H^{56}O^{14}$. Dieses Glycosid wird durch concentrirte Phosphorsäure und Schwefelsäure roth gefärbt und in der Hitze durch Salpetersäure zersetzt. Mit verdünntem Alkohol erhitzt und mit Salzsäure versetzt, zerfällt es in Glycose und eine harzige Substanz (Paridol).

$$\underbrace{C^{32}H^{56}O^{14}}_{\text{Paridin.}} + H^2O = \underbrace{C^{26}H^{46}O^9}_{\text{Paridol.}} + \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glycose.}}$$

Neben Paridin schied Walz aus den Blättern der Einbeere durch Fällen des Auszuges mit Tannin und Zersetzen des Niederschlags mit Bleioxyd ein anderes Glycosid aus, das Paristyphin, eine amorphe Substanz, welche durch schwache Mineralsäuren in Paridin und Glycose zersetzt wird.

$$\underbrace{C^{38}H^{64}O^{18}}_{\text{Paristyphin.}} + 2H^2O = \underbrace{C^{32}H^{56}O^{14}}_{\text{Paridin.}} + \underbrace{C^6H^{12}O^6}_{\text{Glycose.}}$$

(*Drugg. Bulletin, 8. Oct. 1887, pag. 205.*)

Amidogen, $(NH^2)^2$, eine bisher hypothetisch angenommene Gruppe, wurde von Dr. Theodor Curtis isolirt. Das Amidogen bildet ein Gas, dessen Volumen selbst bei sehr hoher Temperatur nicht verändert wird, von eigenthümlichem Geruch, leicht löslich in Wasser, von basischem Charakter. Als Material zur Darstellung diente eine Diazofettsäure. Mit Schwefelsäure behandelt, bildet dieses Amidogensulfat, $(NH^2)^2 H^2SO^4$, welches beim Erwärmen mit Alkalicarbonat reines Amidogengas in Freiheit setzt. Letzteres besitzt stark reducirende Eigenschaften: Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden durch dasselbe schon in der Kälte reducirt. Mit Aldehyden und Ketonen der aromatischen Verbindungen bildet es krystallinische Körper. (*Chem. and Drugg., 8. Oct. 1887, pag. 460.*)

Die Zersetzungstemperatur einiger Sulfate bildete den Gegenstand einer Arbeit Bailey's. Bei der häufigen Anwendung unlöslicher Sulfate zu analytischen Gewichtsbestimmungen war die Frage wohl berechtigt, bis zu welcher Temperatur dieselben zum Zweck ihrer Entwässerung und Befreiung von anhaftender Säure erhitzt werden könnten, ohne Zersetzung zu erleiden. Bailey erhitzte die Sulfate in einem eigens zu dem Versuch construirten Apparate bis zur Gewichtsconstanz und steigerte dann die Temperatur so lange, bis sich wieder ein Gewichtsverlust ergab als Zeichen beginnender Zersetzung. Er constatirte die Zersetzung des Zinksulfats bei 410°, des Bismuthsulfats bei 405°; Blei-, Magnesium- und Natriumsulfat bleiben bis über 500° unzersetzt. Die Temperaturgrenze konnte bei Didymsulfat, welches in seinem ganzen Verhalten von den genannten erheblich abwich, nicht festgestellt werden. (*Chemist and Drugg., 8. Oct. 1887, p. 460.*)

Lantanin als Ersatz für Chinin. — Das aus Lantana brasiliensis gewonnene, intensiv bitter schmeckende Alkaloïd besitzt nach M. Buisa (Lima) nicht nur die Eigenschaften des Chinins, sondern ist auch bei Intermittens in Gaben von 2 g (?) mit Erfolg anwendbar. Als Antipyreticum sollen 1—2 g binnen vierundzwanzig Stunden prompt wirken. Es werden jedoch bei diesem, wie bei den meisten „neuentdeckten" Alkaloïden bestätigende Versuche abzuwarten sein. (*Nouveaux Remèdes, 24. Aug. 1887. Americ. Journal of Pharmacy, Oct. 1887, pag. 490.*)

Pyridin gegen Asthma. — Germain Sée empfiehlt die Anwendung des Pyridins gegen Asthma und lässt zu dem Zweck aus einer erwärmten Untertasse, in welche ein Theelöffel voll Pyridin gegeben wurde, 20 Minuten inhaliren; alsdann wird Jodkalium in Tolubalsam gelöst innerlich gegeben. (*Nouveaux Remèdes, 24. Aug. Americ. Journ. of Pharm., Oct. 1887, p. 490.*)

Jodkerzen. — Verleibt man Jod mit Salicylsäure einem Beleuchtungsfettkörper (Wachs, Paraffin etc.) ein, so werden bei der Verbrennung Jod und Phenol verflüchtigt. Letzteres rührt von der Zersetzung der Salicylsäure her und kann durch Leiten der Verbrennungsproducte in Salpetersäure, wobei Pikrinsäure (Trinitrophenol) entsteht, nachgewiesen werden. Diese Methode zur Verflüchtigung des Jods und der Carbolsäure in Krankenzimmern zu Desinfectionszwecken, sowie als Mittel gegen Asthma, hat sich als sehr brauchbar erwiesen. (*Pharm. Journ. and Trans. Oct. 29. 1887. pag. 358.*)

Directe Zuckerbildung aus Stärke. — Ein Verfahren, welches die Ueberführung der Stärke in Zucker auch dann gestattet, wenn jene in den Zellen noch eingeschlossen ist, wurde von Bondonneau und Foret (Compt. rend cv. 617) ermittelt. Wird nämlich stärkehaltiges Getreide, z. B. Mais, ohne vorheriges Zerstossen bei 90—100° C. mit Wasser macerirt, welches 2 Procent einer Säure enthält, so dringt letztere durch die Zellmembran, verwandelt die in der Zelle vorhandene Stärke in Zucker, welcher gelöst durch die Zellwandung wieder austritt. An der Membran selbst geht hierbei keine Veränderung vor sich. Nach Beendigung der Operation ist alle Stärke in Zucker übergeführt; die Rückstände lassen sich als Viehfutter verwenden. In der Grossindustrie findet dieses Verfahren in Frankreich jetzt Anwendung, nachdem es gelungen ist einen Apparat zu construiren, welcher die Verarbeitung stärkehaltigen Materials in Mengen bis zu je 5000 Kilogramm ermöglicht. (*Pharm. Journ. and Transact. Oct. 29. 1887. pag. 360—61.*)

Sauerstoffdarstellung im Grossen aus Luft. — Baryummonoxyd nimmt bekanntlich bei gelinder Rothgluth Sauerstoff aus der Luft auf, um in Baryumdioxyd überzugehen; bei weiterem Erhitzen wird dieses unter Abgabe von Sauerstoff wieder zu Monoxyd reducirt. Der practischen Anwendung dieses Vorgangs zur Darstellung des Sauerstoffs stand bisher der Umstand im Wege, dass das Absorptionsvermögen des Baryts sich scheinbar sehr schnell verringerte. Brin wies experimentell nach, dass die Ursache dieser Erscheinung in physikalischen und molekularen Veränderungen des Baryts durch Verunreinigungen der Luft und in der zu hohen Zersetzungstemperatur des Dioxyds zu suchen sei. Wird die Luft durch Alkalilauge und Kalkwasser von Feuchtigkeit und Kohlensäure zuvor gereinigt und findet die Reduction des Baryumdioxyds im luftverdünnten Raume bei ca. 800° C. statt, so genügt dieselbe Menge Baryummonoxyd zur Herstellung eines beliebigen Quantums Sauerstoff. (*Pharm. Journ. and Trans. Oct. 29. 1887, p. 361—62.*)

B.

C. Bücherschau.

Pharmaceutische Chemie von F. A. Flückiger. 2te neubearbeitete Auflage. II Theile. 8°. 632 u. 667 S. Berlin 1888, R. Gaertner's Verlag (H. Heyfelder).

Es war ein freudiges Ereigniss der pharmaceutischen Literatur, als vor ungefähr 4 Jahren aus den Händen eines Autors, dessen hohe Verdienste um die wissenschaftliche Förderung der Pharmacie weit über das deutsche Sprachgebiet hinaus allgemein anerkannt sind, die erste Auflage dieses Werkes hervorging, ein Versuch, die arzneilich verwendeten chemischen Präparate der Pharmakopöen sowie anderweitige in engster Beziehung zur Pharmacie stehende Stoffe in pharmaceutisch-chemischer, monographischer Behandlung darzulegen. Diese „pharmaceutische Chemie“ im eigentlichen und engen Sinne des Wortes fusst, wie schon dem Vorworte beider Auflagen zu entnehmen ist, auf der Ansicht, dass der Pharmaceut zunächst durch einen gründlichen theoretischen Unterricht in die allgemeine Chemie einzuführen, überdies aber in speciellerer Weise mit dem chemischen Theile der materia medica vertraut zu machen sei. In der That, welcher Meinung man auch über die eventuelle Einbeziehung der pharmaceutischen Chemie in den Rahmen der allgemeinen Chemie huldigen möge, so wird immer wieder die Nothwendigkeit zugestanden werden müssen, sowohl bei der praktischen wie bei der theoretischen Ausbildung des Apothekers eine möglichst tiefgehende und allseitige Kenntniss derjenigen chemischen Stoffe anzustreben, deren Verarbeitung, Prüfung und z. Th. auch Darstellung einen erheblichen Theil der pharmaceutischen Berufsthätigkeit darstellt. Bedenkt man dabei, dass sowohl Vorlesungen als auch Lehrbücher über allgemeine Chemie in Folge der immer grösseren Anhäufung des Materials und der allgemein-wissenschaftlichen Behandlung desselben die chemischen Arzneistoffe weder in der Vollständigkeit, noch nach den specifischen Richtungen erörtern können, welche das pharmaceutische Fachstudium erheischt, so wird man nicht umhin können, der pharmaceutischen Chemie eine gewisse Selbstständigkeit zu vindiciren, welche sich naturgemäss in viel höherem Grade bei der Pharmakognosie eingestellt hat, die während längerer Zeit theils von der pharmaceutischen Botanik, theils von der pharmaceutischen Chemie absorbirt wurde. Weit besser aber, als durch weitere kritische Erörterungen, wird der Werth einer monographischen Specialbehandlung der Objecte der pharmaceutischen Chemie durch einen Einblick in diese 2. Auflage des Werkes von Flückiger klargelegt. In noch höherem Grade, als bei dem ersten Erscheinen des Buches macht sich bei genauerer Durchsicht beliebiger Kapitel die Ueberzeugung geltend, dass dasselbe voll und ganz vom Standpunkte des erfahrenen Lehrers der Pharmacie für die wissenschaftlichen Bedürfnisse des Apothekers geschrieben ist und letzterem gerade dasjenige bietet, was in den Lehrbüchern der Chemie als zu speciell fachlich weggelassen oder nur kurz berührt werden muss.

Wie schon in der ersten Auflage wird bei den einzelnen Artikeln in gedrängt-übersichtlicher Form zunächst Vorkommen und Bildung der Substanz besprochen, im Anschlusse daran in eingehender Weise, wenn auch in durchaus compendiöser Form, die Darstellung erörtert und hierauf eine eben so gründliche als instructive Beschreibung der für den Pharmaceuten besonders wissenswerthen Eigenschaften gegeben; daran reiht sich eine sehr sorgfältige Zusammenstellung der für jeden Stoff vorzusehenden Prüfungen auf chemische Reinheit oder Gehalt an wirksamer Substanz und den Schluss bildet eine je nach dem Gegenstande mehr oder weniger ausführliche, meist jedoch nur kurzgefasste Uebersicht der historischen Momente, deren höchst

zuverlässige, weil auf eigenem Quellenstudium beruhende Darlegung eine wohlbekannte, classische Specialität sowohl der „pharmaceutischen Chemie“, wie namentlich der „Pharmakognosie“ des Verfassers bildet und schon für sich allein dem Buche besonderen, originalen Werth verleiht. In eben so hohem Maasse gilt dies übrigens auch von dem Abschnitte „Eigenschaften“, in welchem, an der Hand eigener Untersuchungen und Beobachtungen neben bereits Bekanntem eine Fülle interessanter Thatsachen niedergelegt ist, welche in der übrigen Literatur für Chemie und Pharmacie, so vortreffliche Werke dieselbe auch aufweist, vergebens gesucht würden. Manche der so mitgetheilten Erfahrungen besitzen auch vom Gesichtspunkte der allgemeinen Chemie aus ein nicht geringes Interesse und zeigen zudem für Jeden, der sehen will, in augenfälligster Weise, wie sehr auch jetzt noch die Pharmacie, vermöge ihrer intensiven Beschäftigung mit zahlreichen einzelnen chemischen Substanzen, dazu berufen ist, ihre längst mündig gewordene Tochter, die Chemie, durch die Ergebnisse gewissenhafter Beobachtung und Prüfung zu fördern, wenn nur der wissenschaftlich gebildete Pharmaceut sich der Traditionen und Bestrebungen des Faches bewusst bleibt!

Wie bei einer Neubearbeitung des Buches durch dessen rastlos thätigen Autor zu erwarten stand, bietet dieselbe gegenüber der ersten, vergriffenen Auflage mehrfache Vorzüge dar. Abgesehen von dem übersichtlicheren Charakter der neuen Eintheilung, welche die Elemente und die anorganischen Verbindungen in einem ersten Theile (Band I) vereinigt, die sämmtlichen Kohlenstoff-Verbindungen dagegen dem zweiten Theile (Band II), mit den zwei Hauptabschnitten der nichtaromatischen Verbindungen und der aromatischen Substanzen, zugewiesen hat, ist insbesondere der erheblichen Textvermehrung zu gedenken, welche die erste Auflage mit ca. 900 Seiten auf ca. 1300 Seiten erweitert hat. Dieser Zuwachs, welcher übrigens dem handlichen Charakter des Buches keinen Eintrag thut, erklärt sich einerseits durch Einschaltung einer grössern Anzahl neuer Materien, zumal der antipyretischen Präparate, sowie mancher Stoffe aus der Gruppe der Alkaloïde, der Anaesthetica u. s. w., andrerseits durch Beibringung zahlreicher geschichtlicher Andeutungen und durch Vermehrung der schon oben signalisirten neuen Beobachtungen über einzelne Stoffe, unter denen wir hier beispielsweise die theoretisch bedeutsamen Versuche über Jod, Chlorammonium, Quecksilbersalze und Eisensalze etc. anführen zu sollen glaubten. Ausserdem erhöhen vielfache Beiziehungen der technischen Darstellungsmethoden wichtiger Stoffe des chemischen Grossbetriebes den Werth dieser 2. Auflage und dürften um so dankbarer anerkannt werden, als es bekanntlich dem Apotheker unserer Tage nicht selten an näherer Einsicht in wichtige Kapitel der technischen Chemie gebricht. Dass auch jetzt einige Kapitel über Stoffe, welche nach dem gegenwärtigen Stand der Dinge ihre Stelle richtiger in einem chemischen, als pharmakognostischen Lehrbuche finden müssen, wie z. B. die ätherischen Oele, Fette und Wachsarten, Kohlenhydrate u. A. m. wieder aufgenommen und zugleich ergänzt worden sind, wird zweifellos allgemeine Billigung finden: so auch die Beibehaltung der als Anhang beigefügten kurzen biographischen Notizen über die in den historischen Beigaben angemerkten Pharmaceuten, Mediciner und Chemiker und endlich die Zugabe einer revidirten Atomgewichts-Tabelle, welche bei stöchiometrischen Berechnungen, wie sie sich bei Benutzung des Buches einstellen müssen, willkommen sein wird.

Die Ausstattung des Werkes, dessen zwei stattliche Bändchen ein etwas grösseres und damit auch gefälligeres Format angenommen haben, ist eine tadellose und der Satz von höchst sauberer, übersichtlicher Beschaffenheit. Wenn vielleicht in den Titeln der einzelnen Artikel, welche jeweilen die deutsche und lateinische Hauptbezeichnung enthalten, etwelche Berücksichtigung älterer Synonyme, welche übrigens vielfach in den geschichtlichen Andeutungen vorkommen, wünschenswerth gewesen wäre, so ist dafür die grosse Vollständigkeit des Sachregisters lobend zu erwähnen, und ausser-

dem zu constatiren, dass verschiedene etwas störende Errata der 1. Auflage vollkommen verschwunden sind.

So darf denn dieser pharmaceutischen Chemie als einem „pharmaceutischen Schatzkästlein" die beste Aufnahme in unseren Fachkreisen gewünscht und wohl auch zugesichert werden. Das Buch wird Jedem reichen Lohn bringen, der die Mühe auf sich nimmt, sich dessen Inhalt anzueignen!

December 1887. *Ed. Schär.*

Taschen-Kalender für den Deutschen Pharmaceuten auf das Jahr 1888, von Dr. Otto Linde, Apotheker. III. Jahrgang. Neudamm, Verlag von J. Neumann.

Kalendarium und anschliessendes Tagebuch nehmen die ersten 128 S. in Anspruch, sodass zwischen den einzelnen Tagen hinreichend Raum für allerhand Notizen, hinter jedem Tage ist in Klammern die Zahl der im laufenden Jahre bereits zurückgelegten und der noch ausstehenden Tage angegeben, eine Neuerung, die bei Zins- und anderen Berechnungen nicht unwesentlich. S. 128—160 sind bestimmt für Eintragung von irgend bemerkenswerthen Tagen, Terminen etc., von Einnahmen und Ausgaben, Adressen u. s. w. Die folgenden 40 S. enthalten Alles, was zur schnellen Orientirung in der Praxis für den Pharmaceuten wissenswerth, Auskunft auf Fragen, die zum öfteren an ihn herantreten, als da sind: „Gifte und Gegengifte, Maximaldosen, bei denen auch z. Th. die neu eingeführten Heilmittel berücksichtigt sind, Tropfentabelle, Kältemischungen, Saturationstabellen der Alkalicarbonate und der Säuren, Löslichkeitstabelle, Atomgewichte der wichtigeren Elemente, Berechnungen des specif. Gewichts etc." Für die Receptur finden sich S. 184—195 Angaben bezüglich der Pflastermengen und des Flächeninhalts, der auf Recepten vorkommenden Abkürzungen, der Ergänzungen beim Taxiren derselben, dergl. über Maasse, Gewichte und Münzen der verschiedenen Länder und eine Hinweisung auf verschiedene gefährliche Arzneimischungen. S. 198 bis 200 enthalten den Gebührentarif für Telegramme und die Portotaxe für Briefe und Sendungen. Hieran schliessen sich die Reichsverordnungen, betreffend die Prüfung der Apothekergehilfen und der Apotheker, Verzeichnisse der Dispensiranstalten, der Vorlesungen für Pharmaceuten auf den deutschen Universitäten und Hochschulen, ferner die Statuten und das Mitgliederverzeichniss des deutschen Pharmaceuten-Vereins. Den Schluss bildet das Reglement des Stellenvermittlungs-Bureaus. Format, Druck und Papier des Kalenders befriedigen vollständig und somit kann er den conditionirenden Pharmaceuten, für die er ja vorzugsweise bestimmt, angelegentlich empfohlen werden.

Jena. *Bertram.*

Tabellen zum Gebrauch bei mikroskopischen Arbeiten, zusammengestellt von W. Behrens. Braunschweig, H. Bruhn. Preis Mk. 2,40.

Die kleine Brochüre enthält Tabellen über die meisten für den Mikroskopiker wichtigen Werthe, Reagentien etc. und wird vielen unserer Fachgenossen, welche nicht im Besitz der neuesten Fachzeitschriften sind, ebenso willkommen als nothwendig sein.

Der Verfasser hat sich durch sein Hilfsbuch zur Ausführung mikroskopischer Untersuchungen in Botaniker-Reihen einen guten Ruf erworben, so dass sein Name etwas Gutes verbürgt.

Für eine zweite Auflage bemerke, dass Seite 31 ein Druckfehler durch Umsetzung der beiden letzten Colonnen entstanden ist, und dass die Tinctionsmittel vielleicht in etwas erweiterter Form zu behandeln wären.

Grossneuhausen. *Marpmann.*

Handbuch der praktischen Pharmacie von Beckurts und Hirsch. Siebente Lieferung. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart, 1887.

Mit der vorliegenden Lieferung dieses schon wiederholt im Archiv besprochenen Werkes ist zugleich der gegen 800 Seiten umfassende erste seiner beiden Bände abgeschlossen, so dass sich jetzt auch einigermaassen über den Umfang des Ganzen urtheilen lässt, vorausgesetzt dass es bei zwei Bänden bleibt. Bei der ausserordentlichen Geschicklichkeit der Verfasser, mit wenig Worten viel zu sagen, scheint dieses wohl möglich. Der Zahl der einzelnen aufgenommenen Artikel nach wird das Buch etwa halb so viele Stoffe berücksichtigen, wie die halbfertige Universalpharmakopöe von Hirsch, denn während letztere mit Extractum Zingiberis fluidum bei Nummer 1136 angekommen ist, trägt das letzte Extract des Handbuchs die Nummer 680, und man wird wohl nicht fehlgehen, wenn man eine Gesammtzahl von gegen 2000 Einzelnummern voraussieht, womit dem praktischen Bedürfniss vorläufig um so eher genügt sein dürfte, als bei der Auswahl auf das in der pharmaceutischen Praxis wirklich Vorkommende sachverständige Rücksicht genommen ist, so besonders auch auf die neu in Gebrauch gekommenen Mittel.

Die Umsicht bei Aufnahme des Materials einerseits, bei Einflechtung praktischer Winke andererseits ist nicht genug zu loben. Da fehlt z. B. in der vorliegenden, von „Collodium" bis „Extractum Valerianae" reichenden Lieferung weder die das Extractum Cascarae Sagradae liefernde Rinde Cortex Rhamni Purshiani, noch das Collodium corrosivum der griechischen Pharmakopöe, noch die Confectio Sulfuris der englischen, weder das noch in keine Pharmakopöe aufgenommene Cuprum sulfocarbolicum, noch das oft verlangte Depilatorium, noch das zwar nur der spanischen und französischen Pharmakopöe heute noch bekannte, aber auch bei uns noch nicht völlig vergessene Decoctum album Sydenhami.

Bei „Digitalinum" haben neben diesem auch noch die anderen Digitalisglycoside Berücksichtigung gefunden, bei „Coniinum" ist der Ladenburg gelungenen Synthese dieses Alkaloïds nicht zu erwähnen vergessen, bei „Cortex Condurango" wird, obgleich der ganze Artikel kaum 20 Zeilen beansprucht, die rationelle Bereitung der Abkochung genau beschrieben.

Daneben ist wieder mit dem Raume nicht gegeizt, wo es sich um wichtige allgemeine oder auch specielle Gegenstände handelt. So sehen wir hier den heutigen Stand der Pharmakognosie der Chinarinden prächtig entwickelt, dort die Einleitung zu den Extracten, deren 115 einzelne aufgenommen sind, meisterhaft gestaltet. Selbst der von Dieterich eingeführten, den Abstracten der nordamerikanischen Pharmakopöe nachgebildeten Form der Extracta solida ist gebührende Erwähnung geschehen. Galt es, bei galenischen Mitteln die Vorschriften vieler Pharmakopöen zu bringen, so ist zur Tabellenform gegriffen, um Raum zu ersparen. Ob Electuarium Theriaca diese ihm gleichfalls zu Theil gewordene Aufmerksamkeit heute noch verdiente, mag dahin gestellt bleiben. Immerhin ist damit der Wunsch der Verfasser, keine Lücken zu lassen, einmal mehr bewiesen. Die Genauigkeit geht so weit, dass selbst die Angaben der seit einigen Jahren thätigen privaten Pharmakopöe-Commission des deutschen Apothekervereins unter der Bezeichnung „D. Ph.-C." Erwähnung gefunden haben.

Der charakteristische Vorzug des Werkes ist und bleibt die Kürze des Ausdrucks bei überraschender Vollständigkeit des Materials und Enge des Raums, Dinge die schwer vereinbar scheinend hier durch ängstliches Vermeiden eines jeden entbehrlichen Wortes und strengen Ausschluss aller Wiederholungen verbunden wurden.

Heidelberg. *Vulpius.*

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.

Verzeichniss

über Band 225 des Archivs der Pharmacie (dritte Reihe Band 25).

Jahrgang 1887.

I. Sachverzeichniss.

A.

C.

F.

I.

K.

N.

Q.

T.

U.

V.

W.

Z.

II. Bücherschau.

III. Schriftsteller-Verzeichniss.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

J.

K.

L.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

Halle (Saale), Buchdruckerei des Waisenhauses.



Von dieser Zeitschrift erscheint monatli
5 Bogen. Zwölf Hefte bilden einen Band.
den Jahrgang 18 Reichsmark.

Empfangsanzeige.

Annal. der Chemie u. Physik 3.
Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 15, 16.
Zeitschrift für analytische Chemie 4.
Repertoir - - - 22, 23.
Chemikerzeitung 79—97.
Pharmaceut. Centralanzeiger 44—48.
- Centralhalle 45—49.
Industrieblätter von Jacobsen 45—49.
Apotekerzeitung 44—48.
Centralblatt f. Agriculturchemie 11.
Zeitschrift für physiolog. Chemie VIII. 1, 2.
Zeitschrift des Allg. Oestr. Apothekerver. 32—34.
Pharmaceut. Zeitschrift für Russland 43—47.
Annal. de Chimie et Physic 10.
Journal de Pharmacie et de Chimie 12.
Bulletin de la société chimique 8—10.
Repert. de Pharmacie par Lebaigue 11.
L'Union pharmaceutique 11.
Journ. de Pharmacie d'Anvers 10.
The pharmaceut. Journ. and Transact. 698—701.
American Journal of Pharmacie 11.
New Remedies of Materia medica 11.
Deutsch-amerikan. Zeitung 16, 17.
Pharmaceut. Rundschau v. Hofmann 11.
L'Orosi 11.
Annali di Chimica applicata 4.
The Druggist Circular 11.
The Chimist and Druggist Diary.
Loebisch, G., Med.-chirurg. Rundschau 11.
Chemisch-technischer Centralanzeiger 7, 8.
Czasopismo 21, 22.
Boerner, P., Gesundheitspflege und Rettungswesen.
Encyclopädie der Naturl. I. 35. II. 17, 18.
Luerssen, Chr., Pflanzen der Pharmacop. Germ.
Hoffmann, C., Botanischer Atlas 5—9.
Hirsch, B., Supplement z. Pharm. Germ. II.
Zeitschr. des landw. Central-Ver. d. Prov. Sachsen 11.
Jahresbericht der schlesischen Gesellschaft f. vaterl. Cultur 1882.
Oenolog. Jahresbericht 1881.
Chem. techn. Centralanzeiger 9.
Kummer, P., Führer in der Flechtenkunde.
New Idea 5.

Jena, den 23. December 1883.

Halle a. S., Buchdruckerei de

Anzeige.







